

# MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA DE MATERIALES AVANZADOS

## TRABAJO FIN DE MÁSTER

### ***PRODUCCIÓN DE ACEITES DE ALTO VALOR AÑADIDO MEDIANTE PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS RAE***

**Estudiante** *Pérez, Martínez, Borja Baltasar*  
**Directora** *Caballero, Iglesias, Blanca María*  
**Departamento** Ingeniería Química y del Medio  
Ambiente  
**Curso académico** 2021/2022

*Bilbao, 2 de marzo de 2022*



# MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA DE MATERIALES AVANZADOS

## TRABAJO FIN DE MÁSTER

### ***PRODUCCIÓN DE ACEITES DE ALTO VALOR AÑADIDO MEDIANTE PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS RAEE***

#### ***DOCUMENTO 1- MEMORIA***

**Estudiante** *Pérez, Martínez, Borja Baltasar*  
**Directora** *Caballero, Iglesias, Blanca María*  
**Departamento** *Ingeniería Química y del Medio  
Ambiente*  
**Curso académico** *2021/2022*

*Bilbao, 2 de marzo de 2022*



## Índice figuras

Figura 1. Crecimiento demográfico y previsiones entre 1750 y 2100. Fuente: <a href="https://www.worldometers.info/es/poblacion-mundial/#total">https://www.worldometers.info/es/poblacion-mundial/#total</a> .....	1
Figura 2. Consumo de plásticos entre 1950 y 2013 (Millones de toneladas). Fuente: <a href="https://ourworldindata.org/plastic-pollution?utm_source=newsletter">https://ourworldindata.org/plastic-pollution?utm_source=newsletter</a> .....	2
Figura 3. Objetivos de desarrollo sostenible. Fuente: Naciones Unidas. <a href="https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/">https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/</a> .....	4
Figura 4. Diagrama de las rutas para el cierre de ruta de los plásticos. Elaboración propia. ....	5
Figura 5. Impacto ambiental de las tres tecnologías de tratamiento de plásticos más desarrolladas. Fuente: <a href="https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144483">https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144483</a> [14] .....	7
Figura 6. Muestras A, B y C secas y cuarteadas .....	15
Figura 7. Proceso de cuarteo y realización de muestras de 100 g .....	16
Figura 8. Esquema planta de pirólisis.....	22
Figura 9. Comportamiento termogravimétrico muestra A. ....	31
Figura 10. Comportamiento termogravimétrico muestra B. ....	32
Figura 11. Comportamiento termogravimétrico muestra C. ....	32

## Índice tablas

Tabla 1. Tipos de pirólisis. Elaboración propia. Fuente: [15][20].....	9
Tabla 2. Especificaciones Analizador Termogravimétrico LECO TGA-500.....	18
Tabla 3. Especificaciones analizador elemental CHNS. ....	19
Tabla 4. Especificaciones calorímetro automático Leco-500 AC.....	20
Tabla 5. Especificaciones cromatógrafo iónico Dionex IC 3000. ....	21
Tabla 6. Especificaciones del cromatógrafo de gases Agilent 6890 y el detector de masas Agilent 5973.....	24
Tabla 7. Especificaciones cromatógrafo de gases GC Agilent 7890 A. ....	25
Tabla 8. Composición de la mezcla patrón de gases para la calibración del GC. ....	26
Tabla 9. Análisis de la composición de las muestras recibidas en % en peso. ....	28
Tabla 10. Análisis inmediato de las tres muestras de RAEE en % en peso y desviación estándar. ....	29
Tabla 11. Análisis elemental de las tres muestras en % en peso y desviación estándar. ....	30
Tabla 12. Poder calorífico superior de las tres muestras en MJ kg <sup>-1</sup> y desviación estándar. ....	30
Tabla 13. Rendimientos pirólisis de las muestras A, B y C. ....	33
Tabla 14. Composición de los líquidos de pirólisis de las muestras A, B y C (% en área). ....	34
Tabla 15. Análisis elemental de los líquidos de pirólisis de las muestras A, B y C (% en peso). ....	35
Tabla 16. PCS en MJ kg <sup>-1</sup> de los líquidos derivados de las muestras A, B y C. ....	36
Tabla 17. Análisis inmediato de los sólidos derivados de las muestras A, B y C, en porcentaje en peso. ....	37
Tabla 18. Análisis elemental de los sólidos derivados de las muestras A, B y C (% en peso). ...	37
Tabla 19. Poder calorífico superior de los sólidos derivados de las muestras A, B y C, en MJ kg <sup>-1</sup> . ....	38
Tabla 20. Composición de los gases en % vol. y desviación estándar.....	38
Tabla 21. PCS de los gases en MJ kg <sup>-1</sup> y MJ Nm <sup>3</sup> <sup>-1</sup> . ....	39
Tabla 22. Rendimientos de los productos de pirólisis de la muestra en pirólisis convencional y por etapas (1 h y 0,5 h) (% en peso y desviación estándar). ....	40
Tabla 23. Composición de los aceites de pirólisis convencional y por etapas de la muestra A (% en área y desviación estándar). ....	40
Tabla 24. Análisis elemental de los líquidos de pirólisis convencional y por etapas de la muestra A (% en peso). ....	41

## Índice

Resumen.....	9
Laburpena .....	10
Abstract .....	11
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Reciclado de materiales plásticos .....	4
1.2. Pirólisis .....	7
1.2.1. Clasificación de los tipos de pirólisis .....	8
1.2.2. Influencia de los parámetros de pirólisis .....	9
1.3. Pirólisis en el reciclado químico de plásticos .....	10
1.4. Residuos emergentes .....	11
1.5. Halógenos.....	13
2. OBJETIVO .....	14
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	15
3.1. Preparación y caracterización de la muestra utilizada .....	15
3.1.1. Análisis inmediato (termogravimetría (TGA)) .....	17
3.1.2. Análisis elemental (CHN).....	18
3.1.3. Poder calorífico superior (PCS).....	19
3.1.4. Análisis de halógenos .....	20
3.1.5. Análisis termogravimétrico (MicroTGA).....	21
3.2. Instalación de pirólisis.....	22
3.3. Caracterización de los productos obtenidos. Técnicas analíticas. ....	23
3.3.1. Análisis de los sólidos o biochar .....	23
3.3.2. Análisis de los líquidos.....	23
3.3.3. Análisis de los gases .....	24
3.3.4. Recopilación de datos .....	26
4. RESULTADOS .....	27

4.1.	Introducción .....	27
4.2.	Caracterización de la muestra inicial.....	28
4.2.1.	Composición y análisis termoquímico (elemental, inmediato y PCS) de la muestra 28	
4.2.2.	Análisis termogravimétrico de la muestra .....	31
4.3.	Ensayos de pirólisis.....	33
4.3.1.	Pirólisis convencional de las muestras A, B y C .....	33
4.3.2.	Ensayos de pirólisis por etapas .....	39
5.	CONCLUSIONES .....	43
6.	TRABAJOS FUTUROS.....	45
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	46

## Resumen

El presente Trabajo Fin de Máster tiene como objetivo la obtención de productos líquidos (aceites) mediante un proceso de pirólisis avanzada (pirólisis + deshalogenación) de tres muestras ricas en plásticos (A, B, y C) provenientes de la fracción rechazo de una planta industrial de reciclado de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Se presenta la composición y rendimientos de los productos de pirólisis (sólido, líquidos o aceites y gases) obtenidos bajo unas condiciones de operación que permiten maximizar el rendimiento de la fracción líquida. Este trabajo forma parte de un Proyecto de Investigación “Nuevas materias primas a partir de tecnologías y procesos de reciclado químico de plásticos para los sectores industriales de Euskadi en un enfoque aplicado de la economía circular (NEOPLAST)” subvencionado por el Gobierno Vasco en el programa de ayudas ELKARTEK 2020-2021.

Las muestras RAEE han sido pirolizadas en una instalación de laboratorio compuesta por un reactor batch de 3,5 L, un tren de condensadores que permite recoger los líquidos generados, una torre de carbón activo para el filtrado de los gases y una bolsa Tedlar® para su recogida. Se incluye un pretratamiento de los gases y vapores de pirólisis obtenidos para generar aceites con bajo contenido en halógenos.

Para alcanzar el objetivo señalado las condiciones de operación más apropiadas para obtener un rendimiento aceptable en líquidos que puedan ser utilizados posteriormente como materias primas secundarias en la industria del refino o petroquímica, o como combustible alternativo son: 500 °C, una rampa de calentamiento de 15 °C min<sup>-1</sup>, y un caudal de purga con nitrógeno de 1 L min<sup>-1</sup>. El pretratamiento de los vapores consiste en una etapa isoterma a 300 °C que permite que los enlaces cloro-carbono se rompan y se libere el cloro en forma gaseosa. Con estas condiciones se obtienen rendimientos en líquidos entre el 60 y el 70 % respecto a la masa original pirolizada, para las muestras B y A respectivamente, y un 70 % en área de compuestos aromáticos de interés en los líquidos. La muestra C ha resultado ser de bajo interés debido a la gran cantidad de inorgánicos en su composición.

Palabras clave: pirólisis, deshalogenación, pirólisis por etapas, RAEE, cloro, plásticos

## Laburpena

Master Amaierako Lan honen helburua pirolisi olioak lortzea da plastikoetan aberatsak diren hiru lagini (A, B, eta C), pirolisi aurreratu prozesu bat (pirolisia + deshalogenazioa) aplikatuz. Lagin hauen jatorria tresna elektriko eta elektronikoen hondakinak (TEEH) birziklatzeko industria-planta bateko errefusa frakzioa da. Zati likidoaren errendimendua maximizatzeko aukera ematen duten eragiketa-baldintzetan lortutako pirolisi-produktuen (solidoak, likidoak edo olioak eta gasak) osaera eta errendimendua azaltzen dira. Lan hau ikerketa-proiektu baten parte da: “Lehengai berrien sorkuntza Euskadiko industria-sektoreetarako plastikoen birziklatze kimikoko teknologiak eta prozesuak oinarri hartuta ekonomia zirkularra ikuspegi duela (NEOPLAST)”. Eusko Jaurlaritzak diruz laguntzen du proiektu hau ELKARTEK 2020-2021 laguntza-programaren bitartez.

TEEHen laginen pirolisia egin den laborategi-instalakuntzak hurrengo elementuak ditu: 3,5 L-ko erreaktore eten bat, sortutako likidoak biltzea ahalbidetzen duen kondentsadore-tren bat, gasak iragazteko ikatz-aktibo dorre bat eta gasak biltzeko Tedlar® poltsa bat. Bestalde, halogeno gutxi dituzten likidoak lortzeko, pirolisi prozesuan sortzen diren gasen eta lurrunen aurretratatamendu bat gehitzen da.

Adierazitako helburua lortzeko eta fintze edo petrokimika industriak bigarren mailako lehen gisa (edo erregai alternatibo gisa) erabil ditzan likidoen errendimendu onargarri bat lortzeko, honako hauek dira eragiketa-baldintza egokienak: 500 °C, 15 °C min<sup>-1</sup> berotze-arrapala bat eta 1 L min<sup>-1</sup> nitrogenoarekin egindako purga-emaria. Lurrunen aurretratatamendua 300 °C etapa isoterma batean oinarritzen da, non karbono-kloro lotura apurtzen dira. Baldintza hauekin bi dira emaitza nagusiak: 1) likidoetan etekin handiak lortzea B eta A laginentzat, pirolizatutako jatorrizko masarekiko % 60 eta % 70 artean, hurrenez hurren. C laginari dagokionez, emaitza interes txikikoa izan da konposizioan inorganiko asko daudelako.

Gako-hitzak: pirolisia, deshalogenazioa, etapakako pirolisia, TEEH, kloro, plastiko

## Abstract

This Final Master's Degree Project focuses on obtaining pyrolysis oils by advanced pyrolysis techniques (pyrolysis + deshalogenation) of three plastic-rich fractions (A, B and C) coming from the same waste electric and electronics equipment (WEEE) recycling facility discarded stream. The composition and the product yields (solid, liquid or oils and gases) under specific operating conditions that allows maximum liquid yields are presented. This work is part of the Investigation Project “Nuevas materias primas a partir de tecnologías y procesos de reciclado químico de plásticos para los sectores industriales de Euskadi en un enfoque aplicado a la economía circular (NEOPLAST)” funded by the Basque Government via ELKARTEK 2020-2021 financial assistance.

The WEEE samples were pyrolyzed in a laboratory scale plant composed by: a 3.5 L batch reactor, a condensation system for gas/liquid separation, an activated carbon column for the gases purification and a Tedlar bag for gas collection. A vapours pretreatment is included in order to obtain liquid with the least halogen concentration.

For the achievement of the before mentioned goal, the operation parameters that allows the maximum liquid yields are: 500 °C reaction temperature, 15 °C min<sup>-1</sup> heating rate, and a purge flow of 1 L min<sup>-1</sup>. The vapours pre-treatment consist on an isothermal stage at 300 °C that breaks chlorine-carbon bonds. Under these conditions, between 60 and 70 % wt. of liquids are obtained for the B and C samples respectively with a 70 % in area of aromatic compounds of interest in their composition. The C sample resulted the least interesting one due to the high amount of inorganic compounds in its composition.

Keywords: pyrolysis, deshalogenation, stepwise pyrolysis, WEEE, chlorine, plastic

## 1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos siglos gracias a los avances en tecnología y medicina, entre otros factores, la población mundial ha experimentado un crecimiento exponencial. Como referencia, a principios del siglo XXVIII unos mil millones de personas habitaban el planeta. Con la llegada de la revolución industrial a mediados de ese mismo siglo el aumento poblacional sufrió un empuje sin precedentes, llegando a duplicarse la población en tan solo 130 años y alcanzando los tres mil millones 60 años más tarde [1]. En el año 2011 se sobrepasó la cifra de siete mil millones de personas y las expectativas auguran llegar a los 10 mil millones en el año 2050 [2]. En la Figura 1 se observa el crecimiento demográfico en el periodo 1750-2100.

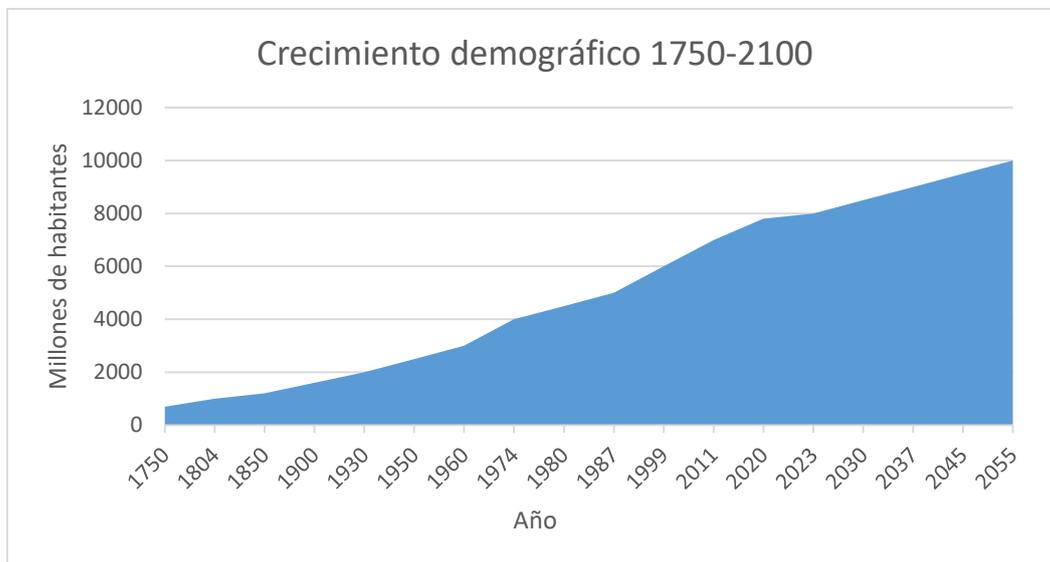


Figura 1. Crecimiento demográfico y previsiones entre 1750 y 2100. Fuente: <https://www.worldometers.info/es/poblacion-mundial/#total>

Este aumento imparable de la población, la cual, en gran parte disfruta de una condiciones económicas y sociales que le permiten la cobertura de sus necesidades básicas y un mayor disfrute de su tiempo libre, sumado a una mayor eficiencia en los procesos de fabricación que abaratan costes y permiten poner a disposición de la gran mayoría todo tipo de bienes, se ha traducido en un consumo de materiales, combustibles y alimentos que hace relativamente poco había podido ser solventado gracias al agotamiento de los recursos accesibles de la biosfera y de las reservas de energía enterradas en la corteza terrestre; aunque desde hace 50 años, a principios de 1970, se sobrepasó la cantidad de recursos consumidos en un año que el planeta es capaz de reponer en el mismo periodo, consumiéndose a día de hoy 1,7 veces más recursos de los que son generados [3].

En los últimos 50 años, especialmente desde el comienzo del siglo XXI, el consumo de materiales ha aumentado en todos los sectores y ha evolucionado en función la disponibilidad de éstos y las preferencias de los fabricantes y consumidores. Desde el año 1960 al 2013 el consumo de materiales per cápita se incrementó en un 30 %, semimetales y minerales multiplicaron 8 veces su producción, el consumo de rocas extraídas de canteras se incrementó 11,5 veces, los metales aumentaron su producción en 4,5 veces y la producción de madera se duplicó, aunque fue el único material que perdió presencia en total del mix. Mención aparte merecen los materiales poliméricos, cuya producción aumentó 47 veces en este periodo, tal y como se puede ver en la Figura 2, debido a su versatilidad y bajo coste, lo que ayudo a su implantación en gran variedad de aplicaciones [4].



Figura 2. Consumo de plásticos entre 1950 y 2013 (Millones de toneladas). Fuente: [https://ourworldindata.org/plastic-pollution?utm\\_source=newsletter](https://ourworldindata.org/plastic-pollution?utm_source=newsletter)

Los plásticos han sido mayoritariamente sintetizados a partir de combustibles de origen fósil, como el gas natural o el petróleo, entre los que se pueden hallar diferentes fracciones de las que se pueden extraer los monómeros necesarios para la producción de plásticos, entre ellos la fracción más importante las olefinas, etileno y propileno, que son los precursores de la mayoría de los plásticos utilizados a gran escala: polietileno (PE), polipropileno (PP), polivinilo de cloruro (PVC), poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET), poliuretanos (PU) y poliamidas o Nylon® (PA) [5].

Si bien el consumo de petróleo a lo largo de los años ha sido espoleado por la necesidad de combustibles para la generación eléctrica y el transporte, la necesidad de alimentar la industria petroquímica ha sido participe de su crecimiento también. Es por ello que los plásticos son los materiales que peor reputación tienen, ya que se asocian inevitablemente a los peligros

derivados de la extracción de petróleo y a la contaminación que ésta produce en todas sus etapas, desde la exploración, en la que se generan gran cantidad de residuos que o se queman o se acaban abandonando; la extracción por medio de los agentes surfactantes que son inyectados en el suelo y pueden resultar filtrados en el sustrato rocoso; el transporte y las emisiones de gas de efecto invernadero (GEI) que supone; y finalmente su procesamiento en el que se consume gran cantidad de energía y se liberan contaminantes que de no ser correctamente controlados acaban en la atmosfera, los suelos o el agua [6].

Además, el petróleo cuenta con la desventaja de estar localizado en contados yacimientos a lo largo del globo, por lo que no todos los países tienen acceso directo a él, lo que acaba traduciéndose en la dependencia, tanto energética como material, de la mayoría de países de otros pocos. En el caso del continente europeo, éste sólo cuenta con un 0,74 % del total de las reservas de petróleo probadas a finales de 2020 [7], por lo que depende fuertemente de terceros y está a la voluntad de un mercado completamente condicionado por las relaciones geopolíticas.

La producción mundial de plásticos en el año 2020 se estima en 307 millones de toneladas, de los que Europa demanda 49,1 millones. Para ese mismo año la recolección de plásticos postconsumo en Europa llegó a la cifra de 29,5 millones de toneladas, cifra muy alejada de la demanda; pero se ha de tener en cuenta que gran parte de los plásticos puestos en el mercado se acumulan en diferentes aplicaciones, dispositivos u objetos que pueden llegar a tener una vida útil de hasta 50 años. Del total de la cantidad recolectada postconsumo, tan solo un 34,6 % se recicla, mientras que un 42,0 % es destinado a valorización energética y un 23,4 % es depositado en vertederos [8].

Teniendo en cuenta los problemas que acarrearán la fabricación de plásticos, tanto por su contaminación como por la dependencia externa que implica la propia materia prima, y los problemas derivados de su gestión tras el consumo, es razonable pensar que se debe aumentar el porcentaje de reciclado de este material. De este modo no solo se solventaría el problema con la materia prima, que estaría dentro de nuestro territorio en forma de residuo, sino que se evitarían los costes climáticos y ambientales que suponen su producción, además de reducir espacio ocupado en los vertederos y las emisiones provenientes de la valorización energética.

Las comunicaciones de la Unión Europea sobre economía circular, New European Green Deal en 2019, apuntan en esta dirección y establecen que ha de prevalecer la recuperación material de un residuo sobre su deposición en vertederos o su valorización energética [9]. Dicho principio que va ligado a los objetivos de desarrollo sostenible fijados por las Naciones Unidas (Figura 3) en los que en sus puntos 11 y 12 marcan la sostenibilidad y la producción y el consumo responsable como unos de los objetivos para la transformación de nuestra sociedad.



Figura 3. Objetivos de desarrollo sostenible. Fuente: Naciones Unidas.
   
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>

### 1.1. Reciclado de materiales plásticos

El reciclado de los plásticos será de vital importancia para cumplir los objetivos fijados por las Naciones Unidas y la Unión Europea. Por suerte, a lo largo de las últimas décadas se han desarrollado gran variedad de procesos diferentes que permiten el reciclado de estos materiales de muchas maneras diferentes, adaptándose cada uno a determinados tipos de corrientes o a problemas que surgen del tratamiento de éstas. Cada uno de estos tratamientos, como se observa en la Figura 4, retorna al polímero a una etapa diferente de su cadena de producción, siendo más costosa la fabricación de un nuevo producto cuanto más atrás en la cadena haya sido enviado.

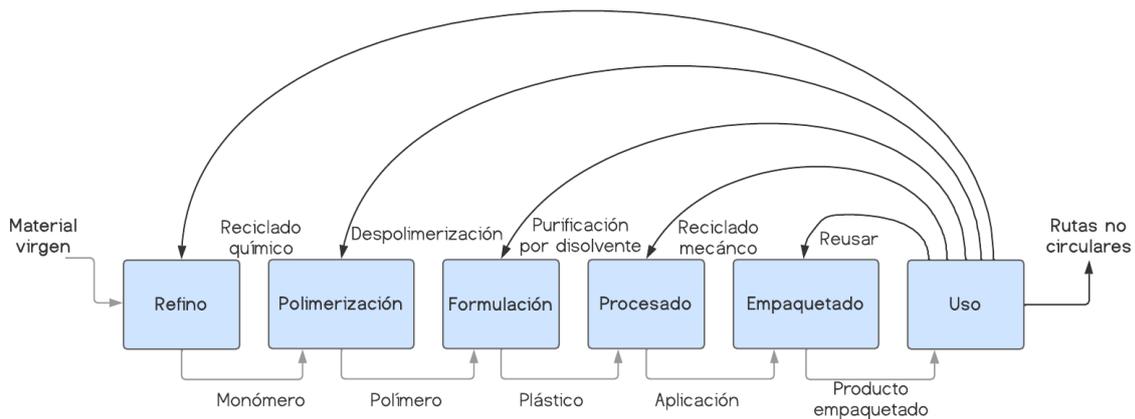


Figura 4. Diagrama de las rutas para el cierre de ruta de los plásticos. Elaboración propia.

Si se descarta la acción de reusar, que no es parte del reciclado en sí, ya que está situado un escalón por encima de la jerarquía de la gestión de residuos, los demás procesos que aparecen en la Figura 4 son diferentes formas de reciclado, que pueden ser clasificadas en función de la degradación a la que someten al plástico. De esta manera la clasificación de menor a mayor degradación sería la siguiente:

- Reciclado mecánico:** es el método con mayor implantación en la actualidad debido a relativa simplicidad. Incluye la previa separación y clasificación de los plásticos, lavado, triturado y vuelta a alimentar un proceso de conformado (inyección, extrusión...) en el cual se da forma a un nuevo producto. En este proceso los plásticos pueden sufrir de degradación mecanotérmica debida al reprocesado que reduce el peso molecular del polímero, que junto a la degradación sufrida a lo largo su vida útil rebajan la calidad del producto obtenido en comparación con el virgen. También presenta inconvenientes al tratar mezclas de diferentes plásticos: 1) la temperatura de reblandecimiento previa al conformado deberá ser obligatoriamente la del plástico de mayor temperatura de fusión, lo que sobrecalentará y degradará los demás plásticos de la mezcla. 2) al tratar diferentes plásticos a la vez se formarán mezclas de polímeros a nivel estructural, cuyas características serán difíciles de predecir [10].
- Purificación por disolvente:** se trata de un proceso basado en la solubilidad de un determinado polímero en un determinado disolvente. El disolvente es elegido con el fin de que las cargas y aditivos del plástico precipiten y el polímero quede disuelto en él, etapa de purificación. Finalizada ésta, el polímero se recobra por medio de la adición de un “anti-disolvente”, sustancia en la que éste no es soluble, que hace que precipite. El resultado es un polímero con la pureza suficiente para ser reformulado en plástico con unas

características cercanas al producto virgen. Mencionar que este proceso solamente puede tratar monocorrientes de plástico. Entre los aspectos negativos se encuentra la posible presencia de disolvente y contaminantes residuales en el polímero obtenido, que rebajará sus pureza, y el tratamiento del disolvente sobrante, que incluirá restos de polímero y aditivos [11].

- **Despolimerización:** incluye procesos como la hidrólisis, acidólisis, aminólisis y varias reacciones de intercambio que da lugar a oligómeros y monómeros debidos a la escisión de la cadena principal. Los polímeros que mejor se adaptan a esta técnica son los termoplásticos sintetizados por policondensación y los termoestables. El proceso se basa en la ruptura del enlace C-X, siendo X un heteroátomo como el oxígeno o el nitrógeno [12].
- **Reciclado químico:** bajo este nombre también se suele englobar al reciclado por despolimerización, pero atendiendo a la clasificación según la degradación del polímero que se ha establecido, este apartado corresponde a los tratamientos térmicos de pirólisis y gasificación. 1) El tratamiento de pirólisis de basa en la descomposición por efecto del calor de materia orgánica en una atmosfera inerte, normalmente nitrógeno. Es capaz de tratar todo tipo de plásticos y mezclas de éstos y da lugar a tres fracciones, sólido, líquido y gas de alto valor añadido. Actualmente requiere tratar gran volumen de residuos para ser rentable. 2) La gasificación es la oxidación parcial de materia orgánica, por medio de aire o vapor de agua (o ambos), que tiene como objetivo la producción de gas de síntesis ( $H_2 + CO$ ). Es capaz de tratar todo tipo de plásticos, pero aún requiere de avances tecnológicos para poder tratar mezclas. En este caso la liberación de gases tóxicos durante el proceso supone un peligro [13].

Ninguna de estas técnicas compite entre sí, más bien son tratamientos complementarios que dan solución a distintas problemáticas del reciclado de plásticos. Si bien es cierto que a medida que se vuelve más complejo el tratamiento, mayor impacto ambiental genera. La implantación de cualquiera de estas técnicas es preferible a la incineración o la deposición en vertederos para la mayoría de las corrientes a ser tratadas. Por ejemplo si se comparan mediante análisis de ciclo de vida (ACV) el impacto ambiental que supone el tratamiento de residuos sólidos urbanos (RSU) mediante las tres tecnologías más maduras a día de hoy, el reciclado mecánico, la valorización energética (incineración con aprovechamiento de energía) y la pirólisis, se puede observar (Figura 5) lo siguiente: el tratamiento de residuos mediante pirólisis causó un impacto 50 %

menor en el medio ambiente que la valorización energética, pero esta última tiene mejores resultados en casi todas las demás categorías. Por otro lado, el impacto ambiental producido al generar una tonelada de material virgen, supone un 124 % menos por medio de la pirólisis que por la vía convencional, además de suponer un menor riesgo para la salud humana. En comparación con los productos obtenidos en el tratamiento mecánico, los de pirólisis tienen un 7 % más de impacto en el medio ambiente pero un 42 % menos que los productos de la incineración. Por lo que queda a la vista que no hay una técnica preferible a la hora de reciclar plásticos, sino que se elegirá en función de el parámetro de impacto que se quiera reducir en mayor medida [14].

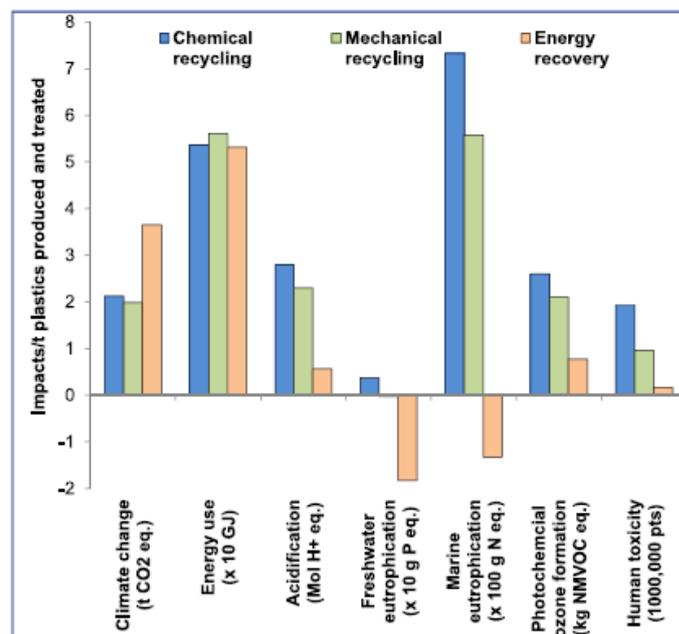


Figura 5. Impacto ambiental de las tres tecnologías de tratamiento de plásticos más desarrolladas. Fuente: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144483> [14]

De entre todas las técnicas la pirólisis es la única capaz de tratar complejas corrientes de residuos plásticos y a la vez ofrecer una variedad de productos que pueden llegar a ser de interés económico. Es por eso que está siendo contemplada como una de las alternativas más viables para el tratamiento de nuevas y voluminosas corrientes de residuos que a día de hoy no tienen más salida que la incineración o su depósito en vertederos.

## 1.2. Pirólisis

Como se ha establecido anteriormente, la pirólisis es un proceso de descomposición térmica de materia orgánica en una atmósfera inerte, que tiene como genera tres fracciones: un sólido o

biochar, un líquido o bio-oil (aceites) y gases. El rendimiento de los productos de la pirólisis dependerá principalmente de la alimentación y de los parámetros de operación establecidos. De esta manera se pueden clasificar los diferentes tipos de pirólisis según los parámetros que siguen [15].

### 1.2.1. Clasificación de los tipos de pirólisis

#### **Pirólisis flash**

En este proceso se aplican rampas de calentamiento muy elevadas ( $> 500 \text{ °C s}^{-1}$ ) y tiempos de retención menores a 1 s. Los rendimientos de sus productos dependerán de la temperatura de reacción del proceso; así, en torno a los  $500 \text{ °C}$  se consigue un 75 % en peso de bio-oils pero con el aumento de la temperatura el rendimiento de la fracción gaseosa va aumentando en detrimento de los líquidos [16].

#### **Pirólisis rápida**

La alimentación es sometida a altas temperaturas ( $450\text{-}650 \text{ °C}$ ) durante un periodo de residencia de corto (por lo general menor a 2 s) y una rampa de calentamiento elevada ( $\sim 100 \text{ °C s}^{-1}$ ). De esta manera se obtiene un alto rendimiento a líquidos [17].

#### **Pirólisis convencional**

Este tipo de pirólisis se lleva a cabo a temperaturas intermedias y con una relativamente baja rampa de calentamiento. El tiempo de residencia es largo y está en el rango de los minutos. Si bien la mayoría de las veces se utiliza para la obtención de combustible sólido, también pueden obtenerse líquidos a través de esta. Los productos finales son un sólido seco y negruzco (charcoal), líquidos y, en menor medida, gases [18].

#### **Pirólisis lenta**

La pirólisis lenta se distingue por una rampa de calentamiento muy baja ( $0,1\text{-}1 \text{ °C s}^{-1}$ ) y un tiempo de retención elevado, que puede durar minutos o incluso horas. Se utiliza este tipo de tratamiento para maximizar la fracción sólida y obtener así un biochar de alta calidad [19].

En la tabla 1 se pueden ver las características de los diferentes tipos de pirólisis.

Tabla 1. Tipos de pirólisis. Elaboración propia. Fuente: [15][20]

Métodos de Pirólisis	Tiempo de residencia	Rampa de calentamiento	Temperatura final (°C)	Productos mayoritarios
Flash	< 1 s	Muy alta > 500 °C s <sup>-1</sup>	> 650	Bio-oil, químicos, gas
Rápida	< 2 s	Alta 100 °C s <sup>-1</sup>	650	Bio-oil
Convencional	5-30 min	Baja 15 °C s <sup>-1</sup>	600	Char, bio-oil, gas
Lenta	20-200 min	Muy baja	400	Charcoal

Las variaciones en el rendimiento presentadas en la Tabla 1, no solo tienen que ver con el tipo de pirólisis y su temperatura, sino que son también una gran variedad de parámetros los que afectan a los productos obtenidos.

### 1.2.2. Influencia de los parámetros de pirólisis

#### Temperatura

Como se ha podido observar la temperatura es el parámetro de mayor importancia en la pirólisis, ya que juega un papel importante en el resultado de los rendimientos. La temperatura aporta el calor necesario para la descomposición de la alimentación. La formación de líquidos aumenta en la pirólisis hasta una temperatura máxima de 500-550 °C, y una vez superada esta temperatura el rendimiento a líquidos decaerá. En el caso del producto sólido su mayor rendimiento se obtiene a temperaturas de bajas, unos 350 °C, que disminuye al aumentar la temperatura. Para la fracción gaseosa se ha observado que su rendimiento aumenta con la temperatura, siendo mayor cuando más alto es este parámetro [21].

Esta variación en los rendimientos respecto a la temperatura puede tener su explicación en las reacciones que ocurren durante la pirólisis. Así se pueden diferenciar dos tipos de reacciones: reacciones primarias y secundarias. Las reacciones primarias producen gases y productos condensables y las reacciones secundarias ayudan a aumentar la cantidad de productos gaseosos. A bajas temperaturas las reacciones primarias predominan, y a medida que aumenta la temperatura la incidencia de las reacciones secundarias aumenta también.

#### Rampa de calentamiento

Un calentamiento y enfriamiento rápido de los vapores, rampas de calentamiento elevadas, reduce la posibilidad de que se produzcan reacciones secundarias que pueden reducir el rendimiento de líquidos [22].

### **Tamaño de partícula de la alimentación**

La materia de origen orgánico es pobre conductora del calor y recibe el calor de las paredes del reactor de pirólisis, por tanto, a mayor área superficial, mayor será la transferencia de calor. Las partículas de menor tamaño son las que presentan una mayor área superficial y por tanto ofrecerán una mejor transferencia de calor. Una mejor transferencia de calor propicia una mayor formación de vapores que resulta en el aumento del rendimiento de gases [23].

### **Flujo de gas (N<sub>2</sub>)**

Al comienzo de la pirólisis se forman vapores provenientes de los componentes volátiles de la muestra que son desplazados por el gas utilizado para inertizar la atmosfera (normalmente N<sub>2</sub>). Con un flujo bajo de este gas el tiempo de residencia de estos vapores aumenta y con ello la probabilidad de que se den reacciones secundarias, aumentando el rendimiento de los gases.

Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, si el objetivo es obtener el producto líquido, las condiciones más adecuadas son operar a temperaturas moderadas (~500 °C) y velocidades de calentamiento intermedias; con estas variables se generan grandes cantidades de líquidos, a expensas de obtener bajos rendimientos en gases. Estos gases consisten en una mezcla de hidrocarburos ligeros, CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> que pueden ser recirculados para ayudar al calentamiento del proceso o de elementos auxiliares.

### **1.3. Pirólisis en el reciclado químico de plásticos**

Si se atiende a los indicadores que muestran la madurez de una tecnología, la pirólisis convencional de residuos plásticos ha alcanzado un TRL (Technology Readiness Levels) de 9, que equivale al nivel de “prueba con éxito en el entorno real” y es el máximo nivel que puede alcanzarse en la implantación de una tecnología.

#### **Pirólisis a escala industrial**

Varias plantas situadas en Japón y que funcionan a nivel comercial son claro ejemplo de que la pirólisis es una tecnología lo suficientemente madura como para formar parte del sistema de reciclado a gran escala. Una de éstas plantas, situada en las instalaciones de Mogami-Kiko en la prefectura de Yamagata, se dedica a la pirólisis convencional de mezclas de plásticos y envases de uso doméstico, con una capacidad de tratamiento 3 toneladas por día, teniendo un rendimiento de 80 % del peso de la alimentación a fracción líquida y el resto dividido a parte

iguales entre el sólido y los gases [24]. Existe otra planta a cargo de la empresa Toshiba, situada en la prefectura de Sapporo, que se vale de la pirólisis para tratar polímeros termoplásticos en una mezcla con biomasa y obtener como productos principales hidrocarburos ligeros en forma de gases y líquidos. Se estima que esta planta pueda llegar a tratar 40 toneladas diarias [25].

Este desarrollo a nivel comercial ha impulsado la investigación de los procesos de pirólisis y se está estudiando su capacidad de adaptación a diferentes residuos y condiciones que puedan dar lugar a productos aprovechables de manera comercial. Son varias las tecnologías emergentes en el mundo de la pirólisis.

### **Co-pirólisis**

Esta tecnología se basa en la mezcla de dos tipos de residuos, normalmente biomasa y residuos plásticos, para su alimentación en un proceso convencional de pirólisis. De esta manera se pretende mejorar la cantidad y calidad de los productos objetivo del tratamiento pirolítico.

Es posible apreciar una ligera sinergia entre los dos compuestos, la adición de plásticos a la biomasa es capaz de reducir el porcentaje de fracción sólida esperado y por otro lado aumenta la cantidad de líquidos obtenidos [26]. Además, la adición de plásticos a la pirólisis de biomasa reduce la generación de compuestos oxigenados en los líquidos y aumenta la concentración de compuestos aromáticos [27].

### **Pirólisis asistida por microondas**

Ésta tecnología nace con el objetivo de ahorrar costes energéticos, y por lo tanto económicos, en el proceso de pirólisis. Las microondas, ondas con una frecuencia de 0,3-300 GHz, son capaces de calentar materiales de una manera mucho más rápida, 4-6 veces más rápida, que el calentamiento externo convencional, lo que permite la utilización de altas rampas de calentamiento, que derivan en una mayor producción de líquidos [28]. Mediante esta técnica también se ha podido observar como la temperatura a la que suceden las reacciones de pirólisis y la energía de activación de los productos es menor [29].

## **1.4. Residuos emergentes**

A lo largo de estos últimos años la Unión Europea ha catalogado varios residuos como especialmente preocupantes debido a su rápido crecimiento, su peligrosidad y su complejidad

de reciclado, llegando a dedicar directivas específicas a cada uno de ellos. Entre los que mayor cantidad de materiales poliméricos presentan se encuentran los siguientes residuos:

**ASR (Automobile Schredder Residue):** fracción rechazo de las fragmentadoras de vehículos. Catalogado como un residuo peligroso, supone el 25 % del total de un vehículo fuera de uso (VFU). En 2020 se estimó que se produjeron 16 millones de toneladas de VFU a nivel europeo, lo que se traduce potencialmente, si todo el residuo fuera recolectado y tratado apropiadamente, en 4 millones de toneladas de ASR generado en las plantas de reciclado de vehículos. La composición del ASR dependerá fuertemente de la alimentación al proceso de fragmentación, por ello no existen unos valores fijos que definan su composición y estos oscilarán entre unos rangos muy amplios: 5-23 % de metales no férricos, 20-49 % de plásticos, 3-38 % de cauchos, 4-45 % de textil y fibra, 2-5 % de madera y 2-18 % de vidrio. Cabe destacar que en cualquiera de los casos predominan los materiales de naturaleza orgánica, lo que hace que el ASR sea susceptible de valorización energética, aunque su alto contenido en cloro hace que la opción del reciclado químico y su transformación en combustible líquido sea preferente [30].

**RAEE (Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos):** son los residuos de cualquier aparato que necesite de una corriente electromagnética para su correcto funcionamiento y los emisores responsables de estas corrientes. La generación de este residuo alcanzó los 54 millones de toneladas a nivel global en el año 2019, cifra que se espera vaya aumentando con los años con previsiones de llegar a los 70 millones de toneladas en el año 2030 [31]. Entre ellos se distinguen 7 categorías: aparatos de intercambio de temperatura; monitores, pantallas y aparatos con pantalla de superficie superior a 100 cm<sup>2</sup>; lámparas, grandes aparatos (dimensión > 50 cm); pequeños aparatos (dimensión < 50 cm); equipos de informática y telecomunicaciones pequeños; y paneles fotovoltaicos grandes [32]. Todos ellos están catalogados como residuos peligrosos bajo los Códigos LER europeos. Una vez separados los mayores contaminantes presentes en estos aparatos (baterías, refrigerantes...) se someten a un proceso de desmantelamiento manual donde las grandes partes metálicas que forman la estructura de los aparatos es retirada. Tras esto, todas las categorías de RAEE se tratan conjuntamente en un proceso de triturado que reduce el tamaño de la fracción sobrante, de la que mediante corrientes magnéticas y de Foucault se retira la fracción metálica aun presente. De este proceso sale una fracción rica en materiales plásticos, un 30 % del peso alimentado al comienzo, que en la actualidad tiene como destino su uso como combustible en cementeras o su depósito en

vertederos, pero que debido a su gran cantidad de materia orgánica puede ser de interés como alimentación en procesos de reciclado químico [33].

Si bien éste tipo de residuos puede ser contemplado como un posible recurso en su utilización como alimentación en procesos de reciclado químico o de incineración con recuperación de energía, se debe tener en cuenta que al tratarse en su mayoría de plásticos, que por su función requieren de altas capacidades, es muy probable que aparezcan contaminantes derivados de los aditivos incorporados en la fórmula de estos.

### 1.5. Halógenos

La existencia de halógenos (cloro y bromo en su mayoría) en plásticos deriva de su función como agente retardante de llama o de su presencia en la propia estructura polimérica, como en el caso del polivinilo de cloruro (PVC) [34]. Estos compuestos suponen un hándicap a la hora de pensar en un reciclado químico o una valoración energética de determinadas mezclas de plásticos, ya que por sí mismos son perjudiciales para cualquier tipo de proceso industrial e incluso para la salud humana. Bajo la acción de calor, en un proceso térmico o de combustión, los halógenos son liberados en forma de halogenuros (HCl, HBr), los cuales son capaces de combinarse con la materia orgánica de origen polimérico para formar bifenilos policlorados o dibenzodioxinas y dienzofuranos policlorados y polibromados, fuertes contaminantes ambientales y de elevada peligrosidad para la salud humana debido a su capacidad de bioacumulación [35].

Es por esto por lo que, en las últimas décadas, se han estudiado diferentes técnicas para implementar en el proceso de reciclado de estos materiales, a través de las cuales se consiga obtener un producto de interés económico en el cual se haya reducido por completo, o casi, la presencia de halógenos. En el caso del tratamiento de reciclado químico mediante pirólisis, uno de los más avanzados a día de hoy, existen dos vías por las que se puede reducir el contenido de halógenos en los productos: 1) la vía térmica, a través de una pirólisis por etapas (stepwise pyrolysis), la cual se vale de una isoterma a 300 °C en la que, en el caso del PVC, el enlace cloro-carbono se rompe y el cloro es liberado en forma de halogenuro, HCl [36]. En una segunda etapa el proceso se lleva a la temperatura y condiciones idóneas para la obtención del producto deseado; 2) la vía termocatalítica, donde en un rango de temperaturas típico entre 400 y 600 °C y por medio de un adsorbente de base CaO o FeO, se actúa sobre el residuo o los vapores generados adsorbiendo parte de los halógenos que han sido liberados.

## 2. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es analizar tres muestras diferentes, provenientes de la fracción descarte de diferentes puntos del proceso de reciclado en una misma planta de reciclado de RAEE, mediante un tratamiento de pirólisis lenta para la posible utilización de los líquidos (aceites) generados como combustible alternativo o como alimentación en la industria petroquímica. Para ello se medirán los rendimientos obtenidos a cada fracción en cada una de las muestras así como la composición de los líquidos, su poder calorífico y su contenido en contaminantes que puedan restringir su uso como los halógenos (Br o Cl) o el azufre. Con el fin de producir un líquido que pueda usarse de manera directa en la industria, se escoge la muestra que genera los aceites con menor porcentaje de cloro y se les somete a un tratamiento de pirólisis por etapas para tratar de reducir en la mayor cantidad posible su concentración.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Preparación y caracterización de la muestra utilizada

Las tres muestras (A, B y C) estudiadas en el presente trabajo consisten en la fracción rechazo rica en plásticos de una planta de reciclado de RAAE. Este residuo fue suministrado por la compañía Indumetal Recycling S.A. situada en Asua-Erandio (Bizkaia, España). Las muestras A y B se recibieron con un tamaño de partícula entre los 4 y 12 mm y la muestra C, proveniente de aguas debajo de la etapa de triturado, se recibió con un tamaño de partícula cercano a los 2 mm. Las tres muestras resultaron ser de una naturaleza muy heterogénea, tal y como se puede apreciar en la Figura 6, y en su composición se podían observar a primera vista una mezcla de plásticos, metales y circuitos impresos (PCB, del inglés Printed Circuit Boards).

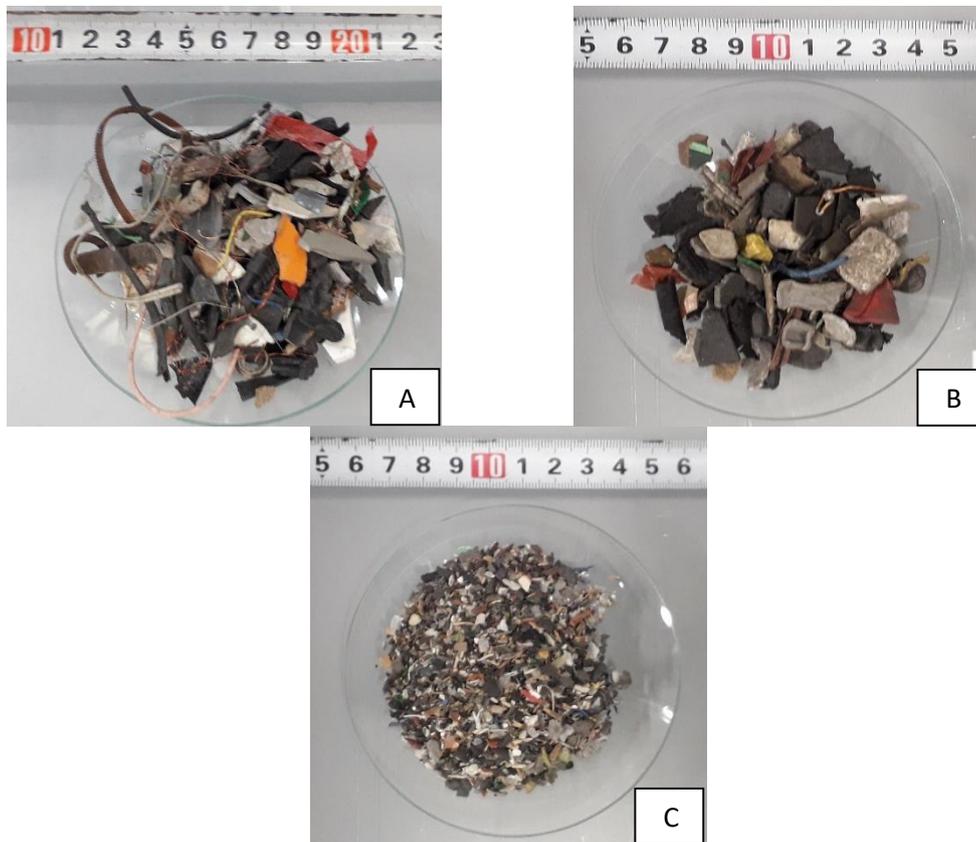


Figura 6. Muestras A, B y C secas y cuarteadas

Las tres muestras recibidas se extendieron y se dejaron secar en las condiciones ambientales del laboratorio durante 48 h, hasta alcanzar la humedad de equilibrio. Posteriormente las tres fueron sometidas a un proceso de cuarteo, Figura 7, en el cual se homogenizaron y fueron

divididas en alícuotas de 100 g y envasadas por separado en bolsas herméticas de polipropileno para un manejo más fácil del residuo.



Figura 7. Proceso de cuarteo y realización de muestras de 100 g

Con el objetivo de caracterizar las muestras, se realizaron por triplicado los siguientes análisis a cada una de las muestras:

- Análisis inmediato (por termogravimetría)
- Análisis elemental (CHNS, Cl y Br)
- Determinación del poder calorífico superior (PCS)
- Análisis de halógenos
- Comportamiento termogravimétrico

### 3.1.1. Análisis inmediato (termogravimetría (TGA))

El análisis inmediato se realiza mediante un análisis termogravimétrico (TGA) en una termobalanza LECO TGA 500, en la que la muestra se calienta a temperatura ascendente y en atmósferas predeterminadas de oxígeno o nitrógeno según la etapa de medida. La pérdida de peso de la muestra se registra en función de la temperatura y se miden los siguientes parámetros:

Humedad: de la temperatura ambiente a los 105 °C en atmosfera de aire, equivale a la humedad adsorbida de la muestra.

Materia volátil: desde los 105 °C hasta los 900 °C en atmosfera inerte de nitrógeno, equivale a la cantidad de masa liberada por la descomposición térmica debido al calentamiento.

Cenizas: a 700 °C y en atmosfera oxidante de aire, equivale a la masa de residuo inorgánico y no combustible que permanece tras la combustión.

Carbono fijo: se determina por la diferencia entre el peso inicial y los tres otros parámetros medidos.

Este ensayo puede dar una idea aproximada de los rendimientos que se pueden obtener de los diferentes productos en un ensayo de pirólisis. De esta manera, el porcentaje de vapores generados (líquidos más gases) equivaldría a la suma de la materia volátil y la humedad, y el porcentaje de producto sólido (biochar o charcoal) se puede asemejar a la cantidad de cenizas y carbono fijo. La norma aplicable a estos ensayos es la ASTM D7582-10.

Para llevar a cabo los ensayos se analizan muestras de aproximadamente 0,5 g. Las especificaciones del calorímetro vienen recogidas en la Tabla 2.

Tabla 2. Especificaciones Analizador Termogravimétrico LECO TGA-500

**Analizador Termogravimétrico**

<b>Tamaño de muestra</b>	0,5 a 5 g
<b>Rango</b>	0 a 100 %
<b>Exactitud</b>	± 0,5 %
<b>Precisión</b>	± 0,5 %
<b>Resolución</b>	0,05 % para 1 g de muestra

3.1.2. Análisis elemental (CHN)

El análisis elemental es una técnica instrumental mediante la cual se obtiene el contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno (C, H, N) presentes en muestras orgánicas, tanto en estado sólido como líquido. En este trabajo, debido a la naturaleza mayoritariamente polimérica de la muestra, se ha analizado también la presencia de azufre (S) que proveniente de los cauchos presentes en las muestras estudiadas.

Esta técnica tiene como base la volatilización de la muestra por combustión en una atmósfera de oxígeno. Para el análisis de los productos derivados de la combustión se emplea la espectrofotometría de absorción infrarroja que mide la cantidad de óxidos de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrógeno (H<sub>2</sub>O), nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y azufre (SO<sub>2</sub>). Las muestras son encapsuladas en estaño e introducidas en la cámara de combustión donde se quemarán a temperaturas de 950 °C para CHN y 1350 °C para el azufre. En el caso de los óxidos de nitrógeno, estos son reducidos a N<sub>2</sub>, que será determinado por diferencia de la conductividad térmica en una celda que contiene un puente Wheatstone. Los gases de combustión son analizados en un detector de infrarrojos, donde cada uno absorbe una longitud de onda diferente, tomándose de referencia el valor del oxígeno puro.

El ensayo se realiza ajustándose a los parámetros fijados por una calibración previa realizada con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), para el análisis CHN, en el que los calores de C, H y N son constantes y conocidos y con un carbón de un contenido del 1% de azufre en el caso del análisis de S. Se analizan 0,1 g de muestra y en el caso de los líquidos se añade una pequeña cantidad de COM AID Leco®, que no interfiere en las medidas, para ayudar al manejo de estos. El equipo utilizado ha sido el analizador automático Leco TruSpec CHNS, con detector de infrarrojos, ajustándose a la norma ASTM D573-16 de análisis elemental de combustibles. Los parámetros del equipo se especifican en la Tabla 3.

Tabla 3. Especificaciones analizador elemental CHNS.

**Analizador elemental**

<b>Tamaño mínimo de muestra</b>	8 mg			
<b>Tiempo de análisis</b>				
<b>CHN</b>	10 minutos			
<b>CHNS</b>	3 minutos			
<b>Horno de combustión</b>	De resistencia			
	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	Azufre
<b>Precisión</b>	0,5 % RSD (25 ppm)	1,0 RSD (100 ppm)	0,5 RSD (40 ppm)	< 1 % RSD (0,02 ppm)
<b>Rango</b>	0,005-50 % (50 ppm)	0,02-50 % (200 ppm)	0,008-100 % (80 ppm)	0,04-65 % (400 ppm)
<b>Temperatura de combustión primaria y secundaria</b>				
<b>CHN</b>	950 °C			
<b>CHNS</b>	1350 °C			
<b>Gases requeridos</b>				
<b>Gas portador</b>	He (99,9 % pureza)			
<b>Gas para la combustión</b>	Oxígeno (99,9 % pureza)			
<b>Gas neumático</b>	Aire comprimido			

### 3.1.3. Poder calorífico superior (PCS)

El poder calorífico superior (PCS) es la cantidad de calor liberado por un kilo de muestra en su combustión, medida a 25 °C, estando en estado líquido en agua generada en el proceso. En un calorímetro automático, el calor de combustión liberado se transmite al agua que rodea el recipiente donde se da la combustión (bomba de combustión) y en base al incremento de temperatura, que se toma por medio de un termopar en contacto con el agua, y con unos ligeros ajustes que realiza el equipo, se determina de manera automática el PCS.

Los ensayos de PCS tanto de la muestra inicial como de los productos sólidos y líquidos obtenidos en los ensayos de pirólisis se han realizado con un calorímetro automático LECO AC-

500, que se ajusta a la norma ASTM D3286-96. Las especificaciones del calorímetro están recogidas en la Tabla 4.

En cada ensayo se utilizan 0,5 g de muestra que se depositan en un crisol metálico, que se introduce en la bomba. Esta se llena con oxígeno puro hasta alcanzar una presión de 20 bares que asegura la total combustión de la muestra. Al comienzo de cada tanta de análisis es necesaria la comprobación de la calibración que se realiza por medio de gasóleo de un PCS conocido ( $45000 \text{ J g}^{-1}$ ), de esta manera también se ayuda al equipo a adquirir las condiciones de funcionamiento que hacen que los demás análisis sean representativos y fiables.

Tabla 4. Especificaciones calorímetro automático Leco-500 AC.

<b>Calorímetro automático</b>	
<b>Método</b>	Method-1
<b>Tamaño de muestra</b>	0,5-1,0 g
<b>Rango</b>	6000 a 15000 BTU/lb (para muestra de 1g)
<b>Precisión</b>	0,05 % RSD (1 g de ácido benzoíco)
<b>Resolución</b>	1 BTU/lb = 1 J/g
<b>Tiempo de análisis</b>	
<b>Modo precisión</b>	8 minutos
<b>Modo predictivo</b>	4,5-7,5 minutos
<b>Temperatura</b>	
<b>Resolución de las medidas</b>	0,00025 °C
<b>Temperatura ambiente</b>	13-23 °C
<b>Gas requerido</b>	Oxígeno (99,99 % pureza)
<b>Agua requerida</b>	16 L agua destilada

#### 3.1.4. Análisis de halógenos

Debido a la presencia de elementos como el cloro o el bromo, utilizados por su función como retardante de llama, que son altamente contaminantes para cualquier proceso e incluso para la salud humana, se realiza un análisis de los gases de combustión de las muestras. Se aprovechan los gases contenidos en la bomba calorimétrica después del análisis PCS para hacer pasar a estos por una disolución básica (0,25 M de NaOH) que absorbe los halogenuros, HCl y HBr, que se

generan en la combustión. Ésta disolución se analiza posteriormente en un cromatógrafo iónico Dionex ICS 3000.

En cada ensayo se utilizan 5 mL de disolución que se introducen en viales de plástico para su análisis que se realiza por triplicado.

El equipo se calibra mediante un patrón de Cl<sup>-</sup> y Br<sup>-</sup> en un rango desde los 2,5 ppm hasta 2500 ppm. La comprobación del rendimiento de absorción de halógenos en la disolución se realiza por medio de dos patrones, derivados de petróleo con una cantidad de cloro y bromo del 1 %. Estos patrones se combustión en la bomba calorimétrica y los gases liberados son absorbidos en una disolución básica, de la misma manera que con las muestras, para su análisis en el cromatógrafo iónico. En función de los resultados obtenidos se obtiene un porcentaje de absorción de cloro para cada tanda de análisis. En la Tabla 5 se indican las especificaciones correspondientes al cromatógrafo iónico.

*Tabla 5. Especificaciones cromatógrafo iónico Dionex IC 3000.*

**Especificaciones cromatógrafo iónico Dionex IC 3000**

<b>Detector</b>	Thermal conductivity detector (TCD)
<b>Temperatura detector</b>	35 °C
<b>Precolumna</b>	Ion Pac AG19 (4x50 mm)
<b>Columna</b>	Ion Pac AS19 (4x250 mm)
<b>Eluente</b>	20 nM NaOH
<b>Supresor</b>	Thermo Scientific Dionex AERS 500e (50 mA)

**3.1.5. Análisis termogravimétrico (MicroTGA)**

Los perfiles termogravimétricos de las muestras se obtienen por medio de una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA851, en condiciones de análisis dinámico, en un rango de temperaturas de 30 °C hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> y en una atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Para este análisis se necesitaron 0,01 g de muestra. Las temperaturas a las que la muestra pierde mayor cantidad de masa se establecen según la primera derivada de la curva de pérdida de masa o curva DTG.

### 3.2. Instalación de pirólisis

Los ensayos de pirólisis fueron llevados a cabo en una planta piloto a escala de laboratorio cuyo esquema se puede observar en la Figura 8.

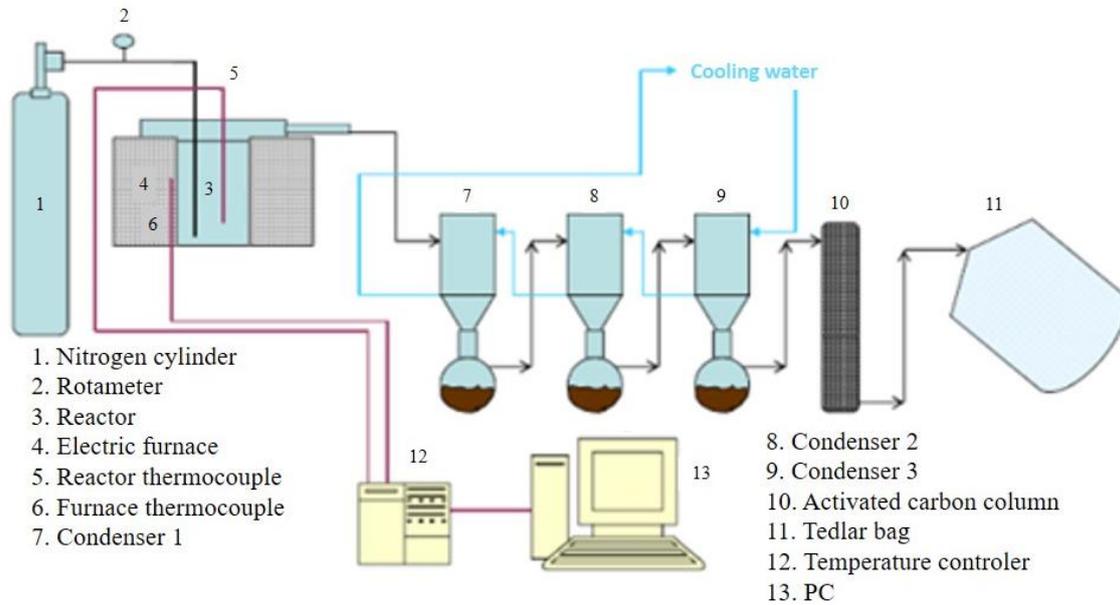


Figura 8. Esquema planta de pirólisis.

La planta cuenta con un horno y un reactor de pirólisis de tipo batch de 3,5 L, donde se da el tratamiento de pirólisis y donde se deposita el producto sólido, bio-char, derivado de este. Los vapores generados en el proceso fluyen fuera del reactor y pasan a un tren de condensación donde los líquidos son recogidos; los gases atraviesan una columna de carbón activo donde son depurados y se recolectan en una bolsa Tedlar® para posteriormente ser analizados mediante GC.

En los ensayos de pirólisis convencional el flujo de  $N_2$  utilizado fue de  $1 \text{ L min}^{-1}$ , que ayuda a mantener una atmosfera inerte y controlar el tiempo de retención de los vapores en el reactor para asegurar un mayor rendimiento a la fracción objetivo. En este trabajo se pirolizan 100 g de muestra a una temperatura de  $500 \text{ °C}$  con una velocidad de calentamiento de  $20 \text{ °C min}^{-1}$  y un tiempo de residencia a la temperatura de reacción de 30 minutos.

Debido a que el contenido de halógenos en los aceites obtenidos por el tratamiento de pirólisis convencional es demasiado elevado para cualquier uso industrial de estos, se implementa una etapa isoterma de deshalogenación a  $300 \text{ °C}$  que romper los enlaces Cl-C y libera el cloro en forma de halogenuro en fase gaseosa. Para esta etapa se evalúan dos tiempos diferentes, 30 y 60 minutos y se compara su efectividad. Transcurrido éste tiempo la temperatura se eleva hasta

los 500 °C y se mantiene durante 30 minutos para completar el ensayo de la misma manera que en la pirólisis convencional. Los demás parámetros son los mismos que en el caso de la pirólisis convencional. Estas condiciones fueron seleccionadas a partir de otros trabajos de investigación realizados por el equipo de investigación del que forman parte el autor y la directora de este trabajo [37–40], bien en esta instalación de pirólisis o bien en otra instalación en continuo [41,42].

El rendimiento a las fracciones sólidas y líquidas se determina por diferencia de peso del tren de condensación (para los líquidos) y el reactor (para los sólidos) al comienzo y al final del experimento. Los gases son calculados por diferencia a 100 respecto al total de la muestra introducida.

### 3.3. Caracterización de los productos obtenidos. Técnicas analíticas.

En los siguientes apartados se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los productos sólidos, líquidos y gaseosos obtenidos en los procesos de pirólisis.

#### 3.3.1. Análisis de los sólidos o biochar

El biochar es el residuo sólido que permanece en el reactor al finalizar el proceso de pirólisis. Para la caracterización de éste se ha seguido el mismo procedimiento que para las muestras de RAEE originales indicado en el apartado 3.1. Es también de interés conocer su contenido en halógenos ya que permite conocer el comportamiento de estos durante los tratamientos de pirólisis.

#### 3.3.2. Análisis de los líquidos

Siendo la fracción líquida el objetivo de este trabajo, la caracterización de los líquidos ha sido evaluada con especial interés. Para ello se ha realizado la caracterización elemental de los líquidos de la misma manera que a la muestra inicial, incluyendo el contenido de los halógenos y se ha implementado una caracterización adicional por medio de cromatografía gaseosa (GC), Agilent 6890, acoplada a un espectrómetro de masas Agilent 5973 (MS).

La preparación de las muestras para el análisis mediante GC-MS se realiza diluyendo 0,1 g de líquidos de pirólisis en 10 mL de tetrahidrofurano (THF) para cromatografía (pureza 99,99 %); de esta disolución se extraen 2 mL que se vierten en un vial y se cierra mediante un tapón con septum, que permiten la toma de muestras por la aguja del cromatógrafo sin dejar que la disolución se degrade.

Las especificaciones del método utilizado en el cromatógrafo de gases y el detector de masas son las que se pueden observar en la Tabla 6.

Tabla 6. Especificaciones del cromatógrafo de gases Agilent 6890 y el detector de masas Agilent 5973.

<b>Cromatógrafo gases/masas</b>	
<b>Columna</b>	Agilent 123-3262
<b>Gas de arrastre</b>	He
<b>Flujo del gas de arrastre</b>	2,3 mL/min
<b>Temperatura de inyección</b>	250 °C
<b>Volumen de inyección</b>	0,5 µL (Split 75:1)
<b>Tª del detector (Source/Quad)</b>	230 °C/150 °C
<b>Modo de adquisición</b>	Scan
<b>Método</b>	PIRO-THF
<b>Programación del horno</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 40 °C / durante 5 min</li> <li>• 8 °C / min hasta 150 °C &amp; 5 minutos a 150 °C</li> <li>• 8 °C / min hasta 240 °C &amp; 10 minutos a 240 °C</li> </ul>
<b>Tiempo de análisis</b>	45 minutos
<b>Parámetros de escaneo</b>	
<b>Tiempo de inicio / masa mín.-máx.</b>	0 min / 10 – 120 a.m.u 10 min / 50-350 a.m.u

### 3.3.3. Análisis de los gases

El análisis de los gases se lleva a cabo mediante la determinación y cuantificación de estos a través de un cromatógrafo de gases GC Agilent 7890 A, equipado con dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) que detecta los gases inorgánicos H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> y otro de ionización de llama (FID) para los hidrocarburos CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y otros hidrocarburos en el rango de C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>. Las condiciones de operación se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7. Especificaciones cromatógrafo de gases GC Agilent 7890 A.

<b>Cromatógrafo de gases</b>	
<b>Programación del horno</b>	40 °C durante 9,5 min
	20 °C/min hasta los 100 °C
	100 °C durante 2,5 min
	10 °C/min hasta los 180 °C
	20 °C/min hasta los 200 °C
	200 °C durante 3,5 min
<b>t ejecución</b>	27,5 min
<b>Gas portador</b>	He (99,99 % pureza)
	Presión 0,390 Mpa
	Temperatura 150 °C
	Caudal 30 mL/min
<b>Columnas</b>	
HP-Plot PoraPLOT Q	
HP-Plot Q+MOLESIEVE	
<b>Detectores</b>	
<b>FID</b>	Temperatura 300 °C
	Caudal H <sub>2</sub> 45 mL/min
	Caudal aire 350 mL/min
	Caudal N <sub>2</sub> 5mL/min
<b>TCD</b>	Temperatura 300 °C
	Caudal de referencia 10 mL/min

Antes de realizar los análisis se ha realizado la calibración del cromatógrafo a partir de una mezcla patrón de gases con una concentración conocida que se asemeja a la de los gases que se obtienen por medio de la pirólisis de productos plásticos; la composición de esa mezcla patrón se puede observar en la Tabla 8.

Tabla 8. Composición de la mezcla patrón de gases para la calibración del GC.

<b>Composición de gases de la mezcla patrón (% vol.)</b>	
<b>CO</b>	20 %
<b>CO<sub>2</sub></b>	15 %
<b>H<sub>2</sub></b>	20 %
<b>CH<sub>4</sub></b>	20 %
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	5 %
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	5 %
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	3 %
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	5 %
<b>H<sub>2</sub>S</b>	5 %
<b>1-Buteno</b>	1 %
<b>1-Penteno</b>	1 %

Al comienzo de cada análisis es recomendable hacer una prueba de análisis sin inyectar ningún gas, una prueba en blanco, para comprobar el correcto comportamiento del cromatógrafo.

La concentración de cada gas componente de pirólisis es definida por el área proporcionada en el cromatograma y el volumen de gas inyectado. El poder calorífico superior de la mezcla de gases de pirólisis se calcula a partir de la composición y concentraciones de ésta.

#### 3.3.4. Recopilación de datos

Los resultados obtenidos en el análisis de los gases son recopilados en un archivo Excel previamente trabajado que permite realizar los cálculos de una manera más rápida y eficaz, que cuenta con las fórmulas para establecer los valores de porcentaje en volumen de los gases y el poder calorífico de éstos. De la misma manera, los datos de las fracciones sólidas y líquidas se tratan también mediante hojas de cálculo Excel que permiten un orden y trabajo más eficientes. Ambas hojas de cálculo se adjuntan en el Anexo 5.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Introducción

A día de hoy la fracción rechazo de las plantas de reciclado de RAEE se gestionan de dos maneras: 1) debido a su PCS aceptable, se alimentan como combustible en procesos poco exigentes a nivel ambiental y en los que se necesita de elevadas cantidades de calor como las cementeras; 2) es depositada en vertedero. En el presente proyecto se realiza un estudio experimental para comprobar la viabilidad de someter este residuo a un proceso de pirólisis y determinar si los líquidos obtenidos pueden tener alguna utilidad como combustible o alimentación de procesos en la industria petroquímica.

Se realizan dos ensayos de pirólisis con cada una de las muestras como alimentación, a una temperatura de 500 °C, con una rampa de calentamiento de 20 °C min<sup>-1</sup> y un caudal de purga con nitrógeno de 1 L min<sup>-1</sup>. Una vez analizados los resultados, se determina que la muestra A es la más prometedora para la obtención de un combustible alternativo, ya que muestra un elevado rendimiento a la fracción líquida (70 %) y de ella se obtiene los aceites con menor contenido en cloro. Por lo tanto, se somete a la muestra A a una pirólisis por etapas, implementando una isoterma a 300 °C para la descloración de la muestra, y es evaluada en dos tiempos diferentes, 1h y 0,5 h. La presentación de los datos comparará los resultados obtenidos en cada tipo de ensayo:

- Pirólisis convencional de la muestra A, B y C
- Pirólisis por etapas de la muestra A, 1 h y 0,5 h

Las fracciones gaseosas, líquidas y sólidas obtenidas para cada ensayo de pirólisis han sido analizadas y se presentan junto a los rendimientos de cada ensayo. Los análisis se han realizado por triplicado y en los casos en los que se identificaban variaciones significativas de los datos obtenidos se han repetido en 6 ocasiones para que el margen de desviación estuviese justificado por medio de estos análisis.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos durante la realización del presente proyecto.

## 4.2. Caracterización de la muestra inicial

### 4.2.1. Composición y análisis termoquímico (elemental, inmediato y PCS) de la muestra

Las siguientes tablas muestran el análisis composicional, elemental (que incluye también el análisis de halógenos y la cantidad de oxígeno) y el análisis inmediato de las tres muestras iniciales de RAEE (A, B y C) recibido directamente de la empresa recicladora, así como el valor del poder calorífico superior.

*Tabla 9. Análisis de la composición de las muestras recibidas en % en peso.*

Material	Muestra (% peso)		
	A	B	C
<b>Poliolefinas</b>	13,2	13,4	7,2
<b>Plásticos estirénicos</b>	45,0	43,6	7,0
<b>PVC</b>	1,7	11,8	16,5
<b>PVC con metal</b>	2,0	1,0	0,8
<b>Otros termoplásticos</b>	23,2	24,8	15,7
<b>Cauchos, gomas</b>	1,6	3,8	5,4
<b>Espumas</b>	0,1	0,1	0,1
<b>Circuitos impresos</b>	2,7	0,0	3,9
<b>Textil</b>	0,3	0,0	0,0
<b>Papel / Cartón</b>	0,1	0,2	0,3
<b>Metales magnéticos</b>	0,0	0,0	0,0
<b>Metales no magnéticos</b>	3,2	0,3	0,6
<b>Pétreo</b>	0,1	0,0	0,3
<b>Multimaterial</b>	1,5	0,4	1,0
<b>Otros</b>	2,9	0,5	5,2
<b>Finos (<math>\varnothing &lt; 2</math> mm)</b>	2,5	0,0	36,0

Las muestras A y B fueron recibidas con un tamaño de partícula de 20 mm mientras que el tamaño de partícula de la muestra C no superaba los 2 mm. La determinación de la composición ha sido realizada por el Centro Tecnológico Gaiker por medio de inspección visual e infrarrojo

cercano (NIR), y además, también ha preparado muestras de menor tamaño de partícula (< 2 mm) para su caracterización termo-química.

Como se puede observar en la Tabla 9, se trata de muestras muy heterogéneas, con más de 10 materiales diferentes identificados en cada una. Las muestras A y B presentan cierta similitud en cuanto a los componentes mayoritarios, que son los plásticos estirénicos, las poliolefinas y otros termoplásticos. Estas tres fracciones suman el 84,1 % de la muestra A y el 81,8 % de la muestra B, por lo que se podría decir que se trata de dos muestras principalmente compuestas por materiales plásticos. Sin embargo, existe una diferencia relevante entre ambas, concretamente el contenido en PVC. En el caso de la muestra A, los materiales de PVC suman un 2,7 % en peso de la muestra, mientras que en el caso de la muestra B este sumatorio alcanza el 12,8 %. Esta es una característica que tiene una influencia fundamental en la calidad del producto líquido obtenido del proceso de pirólisis, tal y como se podrá observar más adelante. En lo que se refiere a la muestra C, presenta una composición bastante diferente a las dos muestras comentadas previamente y significativamente condicionada por el alto contenido en finos (36 % < 1 mm), consecuencia del menor tamaño de partícula que presentaba a su recepción. Además de ello, destaca de manera importante el contenido de materiales de PVC (17,3 %), aún mayor que el encontrado en la muestra B y, por tanto, más influyente en la calidad del producto líquido de pirólisis.

En las Tablas 10, 11 y 12 se presenta el análisis termoquímico de las 3 muestras y la desviación estándar.

Tabla 10. Análisis inmediato de las tres muestras de RAEE en % en peso y desviación estándar.

**Análisis inmediato (% en peso, con humedad de equilibrio)**

	<b>Humedad</b>	<b>Materia Volátil</b>	<b>Ceniza</b>	<b>Carbono fijo<sup>a</sup></b>
<b>A</b>	0,4 ± 0,1	83,2 ± 1,5	11,9 ± 1,4	4,5 ± 0,4
<b>B</b>	0,9 ± 0,1	79,7 ± 0,5	13,5 ± 0,5	5,9 ± 0,3
<b>C</b>	0,8 ± 0,1	53,0 ± 5,4	40,8 ± 5,7	5,4 ± 0,4

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

Tabla 11. Análisis elemental de las tres muestras de RAEE en % en peso y desviación estándar.

**Análisis elemental (% en peso, base seca y sin cenizas)**

	C	H	N	S	Cl	Br	O	Otros <sup>a</sup>
<b>A</b>	74,5 ± 2,4	7,7 ± 0,3	2,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1	9,1 ± 2,6	4,8 ± 2,6
<b>B</b>	74,6 ± 5,2	8,4 ± 0,5	3,0 ± 0,4	0,1 ± 0,1	3,7 ± 0,3	0,7 ± 0,1	5,6 ± 1,4	3,9 ± 3,9
<b>C</b>	56,2 ± 9,0	7,5 ± 1,4	1,9 ± 0,4	0,4 ± 0,1	3,9 ± 0,3	0,3 ± 0,1	27,4 ± 2,1	2,4 ± 2,4

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

Tabla 12. Poder calorífico superior de las tres muestras de RAEE en MJ kg<sup>-1</sup> y desviación estándar.

**PCS (MJ kg<sup>-1</sup>, base seca)**

A	B	C
30,2 ± 0,2	29,3 ± 0,1	13,8 ± 1,7

El análisis inmediato que se observa en la Tabla 10 confirma la similitud de las muestras A y B, que están compuestas principalmente de materia orgánica volátil de bajo contenido en humedad y carbono fijo lo que cuadra con su composición predominantemente basada en plásticos estirénicos y otros termoplásticos. La presencia de cenizas, que para el caso de estas dos muestras es moderada, es consecuencia de las cargas inorgánicas que se le añaden a los polímeros para mejorar sus prestaciones y de los metales y otras fracciones inorgánicas que no han sido retiradas en las etapas previas del proceso de reciclado. Por otro lado, este análisis también demuestra la gran diferencia existente entre la muestra C y las dos previamente comentadas. La muestra C, si bien conserva una abundante cantidad de materia volátil, cuenta con una cantidad de cenizas en su composición muy por encima de las otras dos, que seguramente provengan de la cantidad de finos que revela el análisis composicional, que mayoritariamente están compuestos por virutas de metal, tierra o polvo.

El análisis elemental que se muestra en la Tabla 11 demuestra que A y B son muestras ricas en carbono e hidrógeno, resultado esperable debido a la predominancia de polímeros en su composición. Cabe destacar el bajo contenido en azufre de ambas muestras, un aspecto siempre deseable para cualquier tipo de uso que se le vaya a dar a la muestra y productos de pirólisis, y el contenido no muy elevado de oxígeno y nitrógeno proveniente de la fórmula de alguno de los plásticos presentes en la mezcla que contengan grupos oxigenados y nitrogenados. En cuanto a los halógenos, ambas muestran un contenido similar de bromo, en torno al 0,6 % en peso, presente en la mezcla por su función como retardante de llama. Por el contrario, el contenido

en cloro varía significativamente de la muestra A a la B, es bastante mayor en la muestra B, lo que concuerda con su mayor contenido en PVC, agente principal en el aporte de este elemento. La muestra C es otra vez la que más difiere en este análisis, y presenta una cantidad de carbono menor que las otras dos, cercana al 56 % en peso, y una cantidad de oxígeno elevada, 27,4 % en peso. El contenido en halógenos es el mayor de entre las tres muestras. También se ha de mencionar que la heterogeneidad de esta muestra se ve reflejada en las amplias desviaciones estándar de los análisis inmediatos y elementales.

Por último, la Tabla 12 muestra los valores para el PCS de las tres muestras, donde se puede observar que para las muestras A y B los valores son los típicos de muestras ricas en plásticos, mientras que para la muestra C el PCS es significativamente menor, debido en gran medida a su gran contenido en oxígeno y cenizas.

#### 4.2.2. Análisis termogravimétrico de la muestra

Las siguientes figuras muestran el comportamiento termogravimétrico de las tres muestras analizadas, la curva TGA (azul oscuro) muestra el porcentaje de peso de la muestra que se ha volatilizado, mientras que la curva DTG (azul claro) muestra la primera deriva de la anterior y permite observar cuáles son las temperaturas a las que ha habido mayor pérdida de masa.

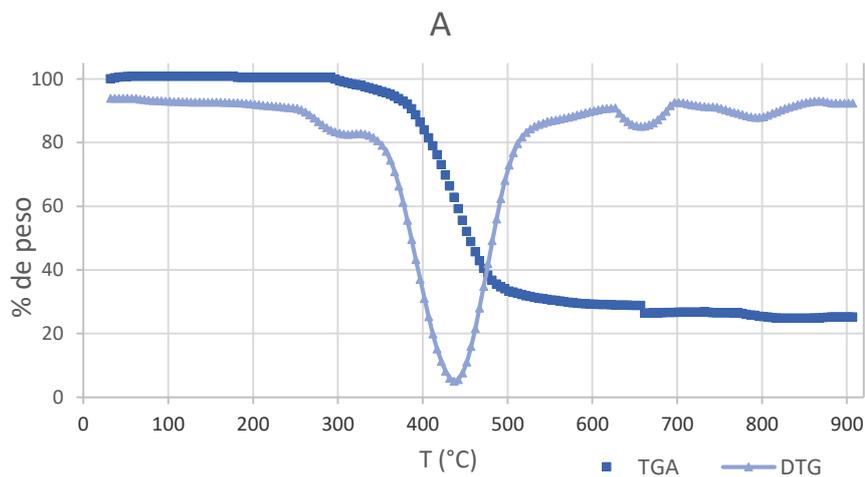


Figura 9. Comportamiento termogravimétrico muestra A.

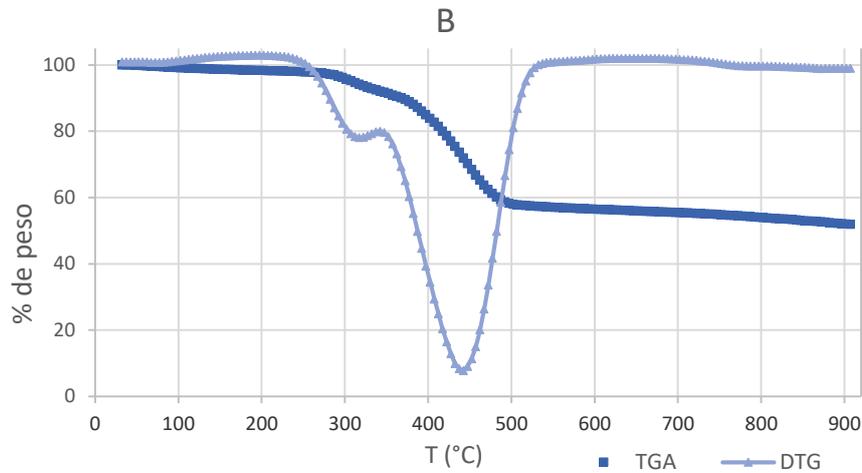


Figura 10. Comportamiento termogravimétrico muestra B.

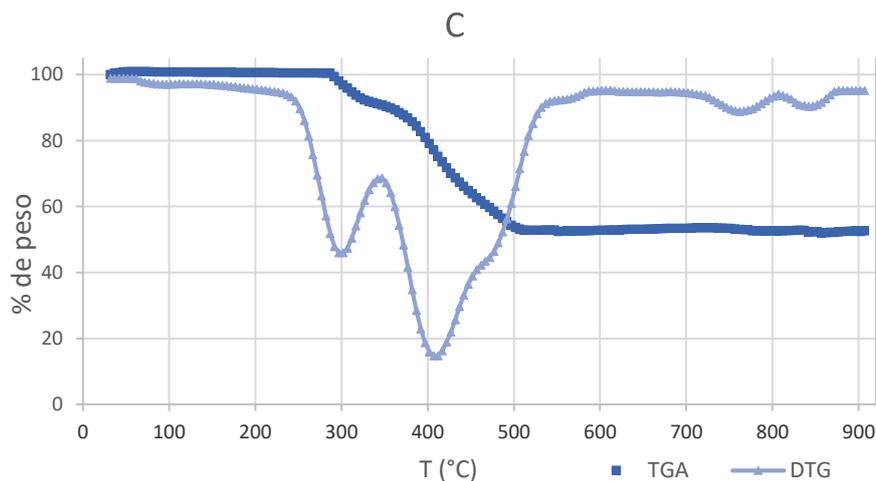


Figura 11. Comportamiento termogravimétrico muestra C.

Tal y como se puede observar en las figuras 9, 10 y 11, las tres muestras presentan dos claros rangos de temperaturas de degradación. El primero, entre las temperaturas de 250 °C y 350 °C corresponde principalmente a la ruptura de los enlaces Cl-C. La liberación de cloro a esas temperaturas está respaldada por el hecho de que a mayor concentración de PVC mayor es la pérdida de peso que sufren en este paso, para el caso de la muestra C una pérdida mayor que B y bastante mayor que A. Ésta liberación de cloro a ha sido reportada previamente en la literatura por otros autores [36] [43] y ha sido la razón por la que se fija la isoterma en 300 °C en los ensayos de pirólisis por etapas. La segunda etapa de degradación corresponde al rango de temperatura que va desde 350 °C a 510 °C y corresponde a la liberación de hidrocarburos producida por el craqueo del plástico por medio de la ruptura de los enlaces C-H, esta etapa

también se tiene en cuenta para confirmar que la temperatura de reacción establecida en los ensayos de pirólisis de 500 °C es la acertada.

### 4.3. Ensayos de pirólisis

#### 4.3.1. Pirólisis convencional de las muestras A, B y C

A continuación se muestran los resultados del proceso al que se ha denominado como pirólisis convencional, la cual consta de un calentamiento ininterrumpido hasta 500 °C, una rampa de calentamiento de 20 °C min<sup>-1</sup> y un tiempo de retención a la temperatura de reacción de 30 minutos. Se realizó el mismo ensayo por duplicado a cada muestra.

##### 4.3.1.1. Rendimientos de pirólisis

Los rendimientos de los productos de pirólisis son de especial interés, ya que a partir de estos se puede determinar cuál de las muestras es de mayor interés para la obtención de una mayor cantidad de aceites. Así mismo servirán también para comparar el efecto que tiene la etapa isoterma en la generación de los productos. En la Tabla 13 se muestran los rendimientos, incluidas las desviaciones estándar, de cada muestra en porcentaje en peso.

Tabla 13. Rendimientos pirólisis de las muestras A, B y C.

#### Rendimientos pirólisis convencional (% en peso)

	A	B	C
<b>Sólido</b>	20,8 ± 2,0	29,1 ± 3,8	52,5 ± 0,7
<b>Líquido</b>	68,6 ± 1,7	61,7 ± 4,1	36,0 ± 0,0
<b>Gas<sup>a</sup></b>	10,6 ± 2,1	9,2 ± 6,9	11,5 ± 0,7

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

Como se puede observar la suma de los rendimientos a líquido y gas para las tres muestras está en consonancia con la cantidad de material volátil y humedad que cada una de ellas muestra en el análisis elemental (83 % para A, 80 % para B y 53 % para C). Las muestras A y B generan líquidos como producto principal de su pirólisis, siendo esta cantidad, respectivamente, un 68,6 % y 61,7 % de la masa inicial alimentada al proceso. El siguiente producto que se genera en mayor cantidad es el sólido en ambos casos, siendo mayor en el caso de la muestra B. La cantidad de gases generados es muy similar en los dos casos. La muestra C, por otro lado, genera sólido como su fracción principal (52 % en peso), debido a su gran contenido de materia inorgánica obteniendo así una cantidad de líquidos cercana a la mitad de lo que se consigue con la muestra

A. La producción de gases de la muestra C no se diferencia de la los generados en las otras dos muestras.

#### 4.3.1.2. Composición de la fracción líquida

Los líquidos generados por las tres muestras se analizan mediante cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas. La identificación de los compuestos se realiza en base a la comparación de los espectros de masas obtenidos con los que recoge la biblioteca del propio software y su porcentaje se da en área. Bajo la etiqueta de “no identificado” se presentan los compuestos que ofrecen un porcentaje de coincidencia menor al 85 % con los compuestos que ofrece la librería de equipo. Los resultados se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Composición de los líquidos de pirólisis de las muestras A, B y C (% en área).

#### Composición de los líquidos (% en área)

	A	B	C
<b>Estireno</b>	41,6 ± 3,5	44,3 ± 4,6	n.d. <sup>1</sup>
<b>Etilbenceno</b>	13,6 ± 1,0	15,0 ± 0,8	n.d. <sup>1</sup>
<b>Tolueno</b>	7,7 ± 0,8	9,5 ± 0,4	5,0 ± 0,5
<b>α-metilestireno</b>	6,9 ± 0,2	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>
<b>Otros hidrocarburos aromáticos</b>	n.d. <sup>1</sup>	4,1 ± 0,5	n.d. <sup>1</sup>
<b>Hexano</b>	n.d. <sup>1</sup>	0,3 ± 0,2	3,5 ± 1,7
<b>Agua</b>	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	18,7 ± 7,6
<b>Fenol</b>	10,4 ± 1,9	10,6 ± 1,0	16,3 ± 2,8
<b>Alquilfenol</b>	6,8 ± 1,8	7,1 ± 1,5	10,4 ± 4,5
<b>Otros compuestos oxigenados</b>	2,4 ± 0,2	n.d. <sup>1</sup>	2,8 ± 0,4
<b>Bencenobutanonitrilo</b>	3,5 ± 0,1	5,0 ± 1,4	9,6 ± 0,6
<b>Caprolactama</b>	n.d. <sup>1</sup>	1,7 ± 0,4	10,8 ± 6,4
<b>No identificado</b>	7,6 ± 2,0	3,5 ± 0,9	31,3 ± 1,3

<sup>1</sup> No detectado

La composición de las muestras A y B es la típica que esperable de residuos ricos en plásticos que se define por la mayoritaria presencia de estireno, etilbenceno y tolueno, incluso α-metilestireno en el caso de la muestra A [44]. En estas muestras también cabe destacar la presencia de fenol y otros de sus derivados que son consecuencia directa de la cantidad de oxígeno en la muestra inicial. El bencenobutanonitrilo es evidencia de la presencia de algún tipo de polímero que cuente con el grupo nitrilo en su composición [45]. La muestra C otra vez se

desmarca de los resultados obtenidos para las otras dos muestras, resultando ser un producto más oxigenado, en el que se detecta una cantidad relevante de agua y en el que aumenta la presencia de fenoles y sus derivados. La presencia de hidrocarburos en esta muestra se limita a pequeñas cantidades de tolueno y hexano.

#### 4.3.1.3. Análisis elemental de la fracción líquida

Mediante análisis CHNS y análisis de halógenos se determina la composición elemental de los líquidos, cuyos resultados se pueden observar en la Tabla 15. La presencia de bromo esta vez no ha podido ser analizada debido a la formación de carbonatos durante el proceso de captación de halógenos que impiden su correcta visualización en mediante métodos de cromatografía iónica.

Tabla 15. Análisis elemental de los líquidos de pirólisis de las muestras A, B y C (% en peso).

<b>Análisis elemental de los líquidos (% en peso)</b>			
	A	B	C
<b>C</b>	78,4 ± 4,8	76,0 ± 5,0	24,5 ± 7,9
<b>H</b>	7,8 ± 0,2	8,5 ± 0,1	8,6 ± 0,5
<b>N</b>	2,0 ± 0,2	2,6 ± 0,4	2,6 ± 0,3
<b>S</b>	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,9 ± 0,6
<b>Cl</b>	0,5 ± 0,2	2,8 ± 1,8	9,3
<b>Otros <sup>a</sup></b>	11,2 ± 1,1	9,9 ± 1,5	54,1 ± 1,9

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

La composición de los líquidos determina el análisis elemental de estos, en el que se demuestra que los líquidos de A y B son de “base hidrocarburo” con un contenido de carbono y nitrógeno cercano al 85 %, mientras que el líquido de C solamente tiene un 24 % de carbono y por el contrario un 54 % de “otros” que, por su composición, cabe esperar que sea mayoritariamente oxígeno.

En este apartado destacan elementos capaces de generar contaminación específica a la hora de utilizar estos líquidos en algún proceso industrial. El azufre presente en los líquidos de las muestras A y B, 0,1 y 0,2 % en peso respectivamente, permitiría la utilización de estos de manera directa como combustible (características de gasóleo de tipo B o C). Sin embargo, el líquido derivado de la muestra C tiene una cantidad superior de azufre, 0,9 %, lo que le impediría ser utilizado en cualquier proceso sin someterlo a un tratamiento previo de desulfuración. Respecto al cloro, se puede observar la influencia de la cantidad de PVC en la muestra inicial, este aumenta

del 0,5 % en peso en los líquidos derivados de la muestra A a 2,8 % en los líquidos de B y 9,3 % en los líquidos de la muestra C. Los líquidos de la muestra A son, sin duda, los que mejores características presentan en lo que se refiere a este contaminante, pero aun así sigue siendo un valor muy por encima de las especificidades requeridas para cualquier aplicación industrial que fijan el valor máximo de cloro en los 10 ppm [46]. El contenido de cloro en los otros dos líquidos hace más difícil todavía su utilización en cualquier proceso.

#### 4.3.1.4. Poder calorífico superior de los líquidos

Se analiza el PCS de los tres líquidos con el fin de determinar su posible aplicación como combustible alternativo. La muestra C resultó especialmente difícil de combustionar en la bomba calorimétrica debido a la formación de una película en su parte superior que impedía la correcta combustión de la totalidad de la muestra y resultó en un ensayo fallido para todos los intentos salvo uno. Los resultados se pueden observar en la Tabla 16.

Tabla 16. PCS en MJ kg<sup>-1</sup> de los líquidos derivados de las muestras A, B y C.

	A	B	C
PCS (MJ kg <sup>-1</sup> )	36,2 ± 1,8	32,7 ± 2,9	20,90

El PCS de los líquidos mejora en comparación con los de las muestras originales, aun así para los líquidos derivados de las muestras A y B estos valores están por debajo de los valores habituales en combustibles fósiles, que en el caso de las gasolinas y gasoleos está en valores entre los 45-47 MJ kg<sup>-1</sup> [47], pero resultan ser aceptables, especialmente los líquidos de la muestra A. El líquido derivado de la muestra C presenta un PCS significativamente menor, debido seguramente a la presencia de compuestos oxigenados en su composición.

#### 4.3.1.5. Análisis inmediato y elemental de los sólidos de pirólisis

Con el fin de caracterizar la fracción sólida obtenida se realizan los análisis elemental e inmediato a los sólidos derivados de las tres muestras. La Tabla 17 muestra el análisis inmediato de 0,5 g de sólidos derivados de la pirólisis de las muestras A, B y C.

Tabla 17. Análisis inmediato de los sólidos derivados de las muestras A, B y C, (% en peso).

**Análisis inmediato de los sólidos (% en peso)**

	Humedad	Materia Volátil	Cenizas	Carbono fijo <sup>a</sup>
<b>A</b>	3,3 ± 0,0	9,5 ± 0,4	52,1 ± 0,8	35,1 ± 0,5
<b>B</b>	2,9 ± 0,0	10,6 ± 0,3	44,5 ± 0,2	41,9 ± 0,3
<b>C</b>	1,4 ± 0,1	8,3 ± 0,2	77,3 ± 1,2	13,0 ± 1,0

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

Las tres muestras destacan por su gran contenido de cenizas, componente mayoritario en las tres, que es debido a la acumulación de materia inorgánica en la fracción sólida. La cantidad de carbono fijo es mayor que la de materia volátil, resultado habitual en los productos carbonaceos.

La Tabla 18 muestra en análisis elemental de los sólidos de pirólisis que se lleva a cabo mediante CHNS y análisis de halógenos.

Tabla 18. Análisis elemental de los sólidos derivados de las muestras A, B y C (% en peso).

**Análisis elemental de los sólidos (% en peso)**

	A	B	C
<b>C</b>	36,8 ± 2,4	36,1 ± 3,4	13,6 ± 1,8
<b>H</b>	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1
<b>N</b>	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,2	0,5 ± 0,1
<b>O</b>	6,1 ± 0,5	11,3 ± 1,7	11,8 ± 0,0
<b>S</b>	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,0
<b>Cl</b>	1,0 ± 0,1	3,8 ± 0,3	0,8 ± 0,3
<b>Otros <sup>a</sup></b>	53,1 ± 0,6	45,8 ± 0,9	72,5 ± 0,4

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

El análisis elemental se ve condicionado por la gran cantidad de cenizas de estos sólidos, las cuales se clasifican en el apartado “otros”, siendo de lejos el mayor constituyente de las muestras. La presencia de cloro en estas muestras indica que éste no se libera por completo en el proceso de pirólisis y una parte de él queda retenida en el sólido.

#### 4.3.1.6. Poder calorífico superior de los sólidos

Se determina el PCS de los tres sólidos de pirólisis con el fin de evaluar su posible utilización como combustible sólido. Los resultados se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Poder calorífico superior de los sólidos derivados de las muestras A, B y C, en MJ kg<sup>-1</sup>.

	A	B	C
<b>PCS (MJ kg<sup>-1</sup>)</b>	14,3 ± 0,6	13,2 ± 1,1	5,3 ± 1,3

El PCS de las muestras A y B se ve reducido casi a la mitad con respecto a la muestra original, dando valores cercanos a la mitad de los que aportan los combustibles sólidos convencionales que se acercan a los 29 MJ kg<sup>-1</sup> [47]. En el caso de la muestra C el resultado es significativamente menor.

#### 4.3.1.7. Análisis de los gases de pirólisis

Se analizan los gases mediante cromatografía gaseosa con el fin de obtener su composición y a partir de ésta y conociendo los datos de sus densidades determinar el PCS de la mezcla. Para ello, mediante la recta obtenida en el proceso de calibración, se determina la concentración en porcentaje de volumen de cada uno de los compuestos y se multiplica por el PCS del correspondiente producto. Los datos de PCS y densidad se obtienen de la librería de datos del software de simulación de procesos Aspen Plus®. Los datos de la composición de los gases y el PCS de estos se muestran en las Tablas 20 y 21.

Tabla 20. Composición de los gases en % vol. y desviación estándar.

<b>Composición Gases (% vol.)</b>			
	A	B	C
<b>CO<sub>2</sub></b>	18,6 ± 11,6	9,7 ± 0,8	6,9 ± 0,4
<b>H<sub>2</sub></b>	16,1 ± 2,8	23,3 ± 3,8	28,6 ± 3,3
<b>CO</b>	16,3 ± 2,9	7,3 ± 0,1	11,1 ± 0,3
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	6,9 ± 2,2	10,1 ± 0,9	7,6 ± 0,4
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	8,7 ± 2,7	12,0 ± 0,6	8,3 ± 0,1
<b>CH<sub>4</sub></b>	21,9 ± 6,2	24,5 ± 1,1	25,2 ± 0,1
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	8,4 ± 1,5	8,2 ± 1,2	6,9 ± 0,9
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	2,2 ± 0,2	2,5 ± 0,1	3,1 ± 0,3
<b>C<sub>4</sub></b>	1,3 ± 0,4	2,4 ± 1,6	3,1 ± 0,8

Tabla 21. PCS de los gases en MJ kg<sup>-1</sup> y MJ Nm<sup>3</sup> <sup>-1</sup>.

<b>PCS</b>		
	<b>MJ kg<sup>-1</sup></b>	<b>MJ Nm<sup>3</sup> <sup>-1</sup></b>
<b>A</b>	26,0 ± 6,6	28,3 ± 3,6
<b>B</b>	37,0 ± 0,1	33,6 ± 2,8
<b>C</b>	37,3 ± 0,2	31,8 ± 1,8

La composición de los gases condiciona su poder calorífico superior, penalizando en este aspecto una mayor concentración de CO<sub>2</sub>, que reduce considerablemente su valor. Las tres muestras presentan una cantidad similar de hidrocarburos ligeros en el rango C2-C4, no obstante, las muestras B y C cuentan con una concentración mayor de H<sub>2</sub> y una menor cantidad de CO<sub>2</sub>, lo que les hace destacar sobre los gases de la muestra A y les otorga un poder calorífico superior en torno a los 32 MJ Nm<sup>3</sup> <sup>-1</sup>, que, si bien es aceptable, dista bastante de otros combustibles gaseosos como el gas natural, con un PCS de cercano a los 40 MJ Nm<sup>3</sup> <sup>-1</sup> [47]. La heterogeneidad de la muestra, de nuevo, vuelve a condicionar los resultados, que varían considerablemente de un experimento al siguiente.

#### 4.3.2. Ensayos de pirólisis por etapas

Por su alto rendimiento a la fracción líquida, la cantidad de compuestos aromáticos de interés de ésta y su relativamente bajo contenido en contaminantes (halógenos y azufre), se elige la muestra A para ser sometida a un proceso de pirólisis por etapas. El objetivo es implementar una etapa isoterma a 300 °C con el fin de desclorar la muestra para que este elemento no se una a los vapores en la etapa de producción de hidrocarburos a 500 °C. Teniendo en cuenta que los líquidos son la fracción de mayor interés industrial, se analizarán solamente los rendimientos y los aceites derivados de cada proceso y los cambios que estos hayan podido ejercer. A continuación se presentan los resultados de los ensayos de pirólisis por etapas, con isotermas de 30 y 60 minutos, de la muestra A y se compara con los resultados obtenidos en la pirólisis convencional de la misma muestra.

##### 4.3.2.1 Rendimientos de pirólisis por etapas

Es de especial interés averiguar el efecto de la etapa isoterma, en sus dos tiempos, sobre los rendimientos de cada fracción. En la Tabla 22 se muestra los rendimientos de la muestra A para los tres procesos de pirólisis diferentes.

Tabla 22. Rendimientos de los productos de pirólisis de la muestra en pirólisis convencional y por etapas (1 h y 0,5 h) (% en peso y desviación estándar).

**Rendimientos pirólisis (% en peso y desviación estándar)**

	Conv. A	Por etapas A (1 h)	Por etapas A (0,5 h)
<b>Sólido</b>	20,8 ± 2,0	21,1 ± 0,3	20,9 ± 2,8
<b>Líquido</b>	68,5 ± 1,7	70,9 ± 1,5	70,5 ± 1,7
<b>Gas<sup>a</sup></b>	10,6 ± 2,1	8,5 ± 0,6	8,7 ± 4,5

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

No se puede apreciar un cambio significativo en los rendimientos de ninguna de las fracciones. No obstante, se puede detectar un ligero aumento de la fracción líquida para los dos tiempos estudiados, a expensas de la gaseosa, lo cual en cualquier caso es beneficioso para el objetivo de producción de un combustible líquido alternativo. La fracción sólida se mantiene en los mismos valores.

**4.3.2.2. Composición de la fracción líquida**

Los aceites generados por los dos diferentes experimentos de pirólisis por etapas se analizan mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas, de la misma manera que los aceites derivados de la pirólisis convencional, y se comparan con los obtenidos en la pirólisis convencional de la muestra A. Bajo la etiqueta de no identificados se recogen los compuestos que ofrecen un porcentaje de coincidencia menor al 85 % con los compuestos que ofrece la librería del equipo. Los resultados se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23. Composición de los aceites de pirólisis convencional y por etapas de la muestra A (% en área y desviación estándar).

**Composición de líquidos (% en área)**

	Conv. A	Por etapas A (1 h)	Por etapas A (0,5 h)
<b>Estireno</b>	41,6 ± 2,5	31,8 ± 0,7	34,3 ± 2,8
<b>Etilbenceno</b>	13,2 ± 1,1	9,4 ± 0,1	10,3 ± 0,9
<b>Tolueno</b>	7,7 ± 0,5	4,4 ± 0,4	6,1 ± 0,7
<b>α-metilestireno</b>	6,9 ± 0,2	6,3 ± 1,1	5,2 ± 1,1
<b>Fenol</b>	10,4 ± 1,3	10,8 ± 0,5	10,0 ± 0,1
<b>Alquilfenol</b>	6,6 ± 1,5	7,9 ± 0,6	7,1 ± 1,0
<b>Bencenobutanonitrilo</b>	3,5 ± 0,2	5,2 ± 0,4	4,4 ± 0,2
<b>Derivados del benceno</b>	n.d. <sup>1</sup>	12,2 ± 0,4	7,2 ± 0,6
<b>No identificados</b>	7,6 ± 1,4	12,4 ± 0,8	11,0 ± 1,2

<sup>1</sup> No detectado

El proceso de pirólisis por etapas, en cualquiera de sus tiempos, no afecta en gran manera a la composición de los aceites de pirólisis y estos siguen presentando una naturaleza típica de los aceites derivados de corrientes ricas en plásticos estirénicos, con alto contenido en estireno, etilbenceno y tolueno. En cuanto a la concentración de estos compuestos típicos, se puede apreciar cómo disminuye con la implementación de la etapa isoterma intermedia, efecto que hace más notable con el aumento del tiempo de ésta. Por el contrario, la concentración de compuestos derivados del benceno aumenta con el tiempo de la etapa isoterma. Los compuestos oxigenados como el fenol y sus derivados siguen presentes en la composición y no muestran cambio ninguno en su concentración. Nuevamente la presencia de bencenobutanonitrilo demuestra la presencia de algún tipo de polímero que cuenta con un grupo nitrilo en su estructura.

#### 4.3.2.3. Análisis elemental de la fracción líquida

Mediante análisis CHNS y análisis de halógenos se determina la composición elemental de los líquidos. Estos resultados se pueden observar en la tabla 24.

*Tabla 24. Análisis elemental de los líquidos de pirólisis convencional y por etapas de la muestra A (% en peso).*

#### **Análisis elemental de los aceites de pirólisis (% en peso)**

	Conv. A	Por etapas A (1 h)	Por etapas A (0,5 h)
<b>C</b>	78,4 ± 8,5	75,6 ± 3,3	77,8 ± 2,0
<b>H</b>	7,8 ± 0,1	8,4 ± 0,4	9,2 ± 0,1
<b>N</b>	2,0 ± 0,3	2,4 ± 0,3	1,9 ± 0,0
<b>S</b>	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0
<b>Cl</b>	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2
<b>Otros<sup>a</sup></b>	11,2 ± 8,5	13,5 ± 1,0	11,1 ± 0,5

<sup>a</sup> Calculado por diferencia

El análisis elemental demuestra que la naturaleza a base de hidrocarburos de los aceites derivados de la muestra A no se ve afectada por la etapa isoterma ni por la duración de ésta, el contenido de carbono más hidrogeno se mantiene en torno al 85 % en peso. La concentración de cloro disminuye con la etapa isoterma intermedia y se hace más evidente para la etapa de mayor duración, es decir, se logra disminuir la concentración de este contaminante en torno a un 40 % en peso, de los 5375 ppm en los aceites derivados de la pirólisis convencional a los 3283 ppm de la pirólisis con etapa isoterma de 1 h. Para la pirólisis por etapa de 0,5 la concentración

de cloro es un punto intermedio, 4250 ppm. Cabe destacar también, que la etapa isoterma reduce la concentración de azufre en los aceites obtenidos, llegando a ser de un tercera parte en los aceites de la etapa de 1 h en comparación con los aceites convencionales, reduciéndose de 1000 ppm a 300 ppm.

## 5. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados que aportan los datos de la pirólisis convencional, y teniendo en cuenta que la fracción a maximizar son los líquidos, se puede concluir que la muestra A es la que genera los mejores resultados, por los siguientes motivos:

- Produce un 70 % en peso de líquidos, más que ninguna de las otras dos muestras
- Produce los aceites con menor contenido en azufre y cloro, lo cual resulta decisivo para un uso industrial de estos
- La cantidad de compuestos aromáticos de interés que forman parte de la composición de los aceites es elevada (70 % en área)

Por estos motivos se elige esta muestra para el tratamiento de pirólisis por etapas, del cual se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- La etapa isoterma a 300 °C no influye en el rendimiento de la fracción líquida, cualquiera que sea su duración
- La etapa isoterma no cambia significativamente la composición de los aceites de pirólisis obtenidos
- El contenido en cloro de los aceites experimenta una reducción significativa en comparación con la muestra original, que se incrementa con el aumento del tiempo de duración de ésta. En el mejor de los análisis se reduce cerca de un 50 % el contenido en cloro en los aceites respecto a la muestra original
- El proceso de descloración y su duración parece ayudar a eliminar otros contaminantes como el azufre

Teniendo en cuenta que el objetivo era la producción de un líquido que se pudiera usar directamente en la industria, el contenido en cloro debería ser reducido mediante otro tipo de técnicas (procesos termo-catalíticos por ejemplo) hasta alcanzar una concentración no superior a los 100 ppm, concentración a la que el producto se considera desclorado.

La muestra B podría ser también objeto de estudio, ya que la concentración en azufre de sus aceites permitiría su uso industrial, pero su alto contenido en cloro hace que sea descartada hasta encontrar un proceso que consiga un descloración más completa. Por el contrario, la

muestra C muestra los peores resultados en la mayoría de los análisis y ensayos a los que se le ha sometido, por lo que se descarta en un proceso de pirólisis.

## 6. TRABAJOS FUTUROS

Éste Trabajo Fin de Máster forma parte de un mayor proyecto a nivel autonómico (NEOPLAST), que tiene previsto presentarse a una segunda convocatoria, por lo que es de esperar que se profundice en las investigaciones sobre el residuo que se ha tratado y los tratamientos a los que pueda ser sometido.

El análisis CHNS, Br y Cl del residuo sólido derivado del tratamiento de pirólisis por etapas es uno de los apartados aún pendientes. Si bien es cierto que no se trata de la fracción de mayor interés, es necesario saber su concentración en halógenos para saber qué efecto tiene la etapa isoterma en esta fracción, y así poder cerrar un balance de cloro que pueda dar una idea de que cantidad pasa a la fase gaseosa.

Uno de los proyectos paralelos que se llevó a cabo a en la ejecución de este proyecto fue el desarrollo de un método de cromatografía de gases y espectrometría de masas adecuado para la correcta detección de compuestos en los aceites derivados de pirólisis de productos de fin de vida útil. Además, se sigue trabajando en la calibración del equipo por medio de un mix de hidrocarburos y un estándar interno que se apoyará en el Índice de Retención de Kovats (parámetro que relaciona tiempo de retención de los compuestos con su número total de carbonos en su estructura) para identificar los compuestos complejos que la librería del software no pueda identificar. Por lo que con toda seguridad el siguiente paso será la completa identificación y cuantificación de los compuestos de los aceites de pirólisis.

El tratamiento termocatalítico de los vapores generados parece ser una de las alternativas más viables para la reducción del porcentaje de halógenos en los aceites. Atendiendo a la bibliografía, son varias las investigaciones que han tenido éxito en la captación de cloro mediante adsorbentes de base CaO y FeO, tanto en contacto con el residuo, como en contacto con los vapores. Se localizará e implementará al proceso algún tipo de adsorbente que cumpla estas características y se medirá la reducción que estos provocan en la concentración de cloro de los aceites.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Lutz, R. Qiang, *Determinants of human population growth*, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 357 (2002) 1197–1210. <https://doi.org/10.1098/rstb.2002.1121>.
- [2] U. Nations, *World Population Prospects: The 1998 Revision. Volume I: Comprehensive Tables, I* (1999).
- [3] D. Lin, L. Wambersie, M. Wackernagel, *Estimating the Date of Earth Overshoot Day 2021*, (2021) 1–2. <https://www.overshootday.org/content/uploads/2021/07/Earth-Overshoot-Day-2021-Nowcast-Report.pdf>.
- [4] T.C. Devezas, A.M. Vaz, C.L. Magee, *Global Pattern in Materials Consumption: An Empirical Study*, *Stud. Entrep. Struct. Chang. Ind. Dyn.* (2017) 263–292. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-49604-7\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-319-49604-7_14).
- [5] R.J. Clews, *The Petrochemicals Industry*, Elsevier Inc., 2016. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800158-5.00011-6>.
- [6] M.I. Ramirez, A.P. Arevalo, S. Sotomayor, N. Bailon-Moscoso, *Contamination by oil crude extraction – Refinement and their effects on human health*, *Environ. Pollut.* 231 (2017) 415–425. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.017>.
- [7] *BP Energy outlook, Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy*, *BP Energy Outlook 2021.* 70 (2021) 8–20.
- [8] *Plastics Europe, Epro, Plastics - the Facts 2021: An analysis of European plastics production, demand and waste data.*, (2021).
- [9] European Commission, *The European Green Deal*, *Eur. Comm.* 53 (2019) 24. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [10] K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem, *Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste*, *Waste Manag.* 69 (2017) 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- [11] *Zero Waste Europe, El Dorado of Chemical Recycling: State of play and policy challenges*, (2019) 1–27.
- [12] M.N. Uddin, W.M.A.W. Daud, H.F. Abbas, *Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review*, *RSC Adv.* 4 (2014) 10467. <https://doi.org/10.1039/c3ra43972k>.
- [13] M. Pohjakallio, T. Vuorinen, A. Oasmaa, *Chemical routes for recycling—dissolving, catalytic, and thermochemical technologies*, Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817880-5.00013-x>.
- [14] H. Jeswani, C. Krüger, M. Russ, M. Horlacher, F. Antony, S. Hann, A. Azapagic, *Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery*, *Sci. Total Environ.* 769 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144483>.
- [15] M.M. Harussani, S.M. Sapuan, A. Khalina, R.A. Ilyas, M.D. Hazrol, *Review on green technology pyrolysis for plastic wastes*, *7th Postgrad. Semin. Nat. Fibre Reinf. Polym. Compos.* 2020. (2020) 50–53.
- [16] M.K. Purkait, D. Haldar, *Pyrolysis of biomass for value-added products*, *Lignocellul. Biomass to Value-Added Prod.* (2021) 167–183. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823534-8.00003-x>.
- [17] V. Dhyani, T. Bhaskar, *A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass*, *Renew. Energy.* 129 (2018) 695–716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.

- [18] G.K. Gupta, M.K. Mondal, *Chapter 14 - Pyrolysis: an alternative approach for utilization of biomass into bioenergy generation*, Elsevier Inc., 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85269-2.00024-1>.
- [19] T. Maqsood, J. Dai, Y. Zhang, M. Guang, B. Li, *Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 159 (2021) 105295. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105295>.
- [20] A. Demirbas, *Biorefineries: Current activities and future developments*, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 2782–2801. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.035>.
- [21] P.K. Sarangi, S. Nanda, P. Mohanty, *Recent advancements in biofuels and bioenergy utilization*, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-1307-3>.
- [22] T. Aysu, M.M. Küçük, *Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products*, *Energy*. 64 (2014) 1002–1025. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.053>.
- [23] M.N. Uddin, W.M.A.W. Daud, H.F. Abbas, *Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: A review*, *RSC Adv.* 4 (2014) 10467–10490. <https://doi.org/10.1039/c3ra43972k>.
- [24] M. Solis, S. Silveira, *Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment*, *Waste Manag.* 105 (2020) 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.038>.
- [25] *United Nations Environment Programme, Converting Waste Plastics into a Resource Compendium of Technologies*, *United Nations Environ. Program.* (2009) 1–51.
- [26] T.A. Vo, Q.K. Tran, H.V. Ly, B. Kwon, H.T. Hwang, J. Kim, S.-S. Kim, *Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics: A comprehensive study on pyrolysis kinetics and characteristics*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* (2022) 105464. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105464>.
- [27] Q. Van Nguyen, Y.S. Choi, S.K. Choi, Y.W. Jeong, Y.S. Kwon, *Improvement of bio-crude oil properties via co-pyrolysis of pine sawdust and waste polystyrene foam*, *J. Environ. Manage.* 237 (2019) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.039>.
- [28] R. Ruan, K. Ding, S. Liu, P. Peng, N. Zhou, A. He, P. Chen, Y. Cheng, Y. Wang, Y. Liu, H. Lei, M. Addy, K. Cobb, *Gasification and pyrolysis of waste*, 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64309-4.00012-x>.
- [29] Q. Dong, Y. Xiong, *Kinetics study on conventional and microwave pyrolysis of moso bamboo*, *Bioresour. Technol.* 171 (2014) 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.063>.
- [30] I. Vermeulen, J. Van Caneghem, C. Block, J. Baeyens, C. Vandecasteele, *Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation*, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 8–27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.088>.
- [31] O.S. Shittu, I.D. Williams, P.J. Shaw, *Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges*, *Waste Manag.* 120 (2021) 549–563. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.016>.
- [32] *Ministerio de educacion cultura y deporte, Boletón Oficial del Estado, Boletín Of. Del Estado.* (2021) 26798–26800.
- [33] R. Cherrington, K. Makenji, *Mechanical methods of recycling plastics from WEEE*, Elsevier Ltd, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102158-3.00010-0>.
- [34] B. Beccagutti, L. Cafiero, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, R. Tuffi, S. Vecchio Cipriotti, *Characterization of some real mixed plastics from weee: A focus on chlorine and bromine determination by different analytical methods*, *Sustain.* 8 (2016) 1–17. <https://doi.org/10.3390/su8111107>.

- [35] P. Kiddee, R. Naidu, M.H. Wong, *Electronic waste management approaches: An overview*, *Waste Manag.* 33 (2013) 1237–1250. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.006>.
- [36] H.M. Zhu, X.G. Jiang, J.H. Yan, Y. Chi, K.F. Cen, *TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 82 (2008) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.11.011>.
- [37] A. López, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, *Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor*, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037>.
- [38] I. De Marco, B.M. Caballero, M.J. Chomón, M.F. Laresgoiti, A. Torres, G. Fernández, S. Arnaiz, *Pyrolysis of electrical and electronic wastes*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 82 (2008) 179–183. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.011>.
- [39] I. de Marco, B.M. Caballero, M.A. Cabrero, M.F. Laresgoiti, A. Torres, M.J. Chomón, *Recycling of automobile shredder residues by means of pyrolysis*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 79 (2007) 403–408. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.002>.
- [40] M.F. Laresgoiti, B.M. Caballero, I. De Marco, A. Torres, M.A. Cabrero, M.J. Chomón, *Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 71 (2004) 917–934. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003>.
- [41] A. Adrados, A. Lopez-Uriónabarrenechea, J. Solar, J. Requies, I. De Marco, J.F. Cambra, *Upgrading of pyrolysis vapours from biomass carbonization*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 103 (2013) 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.002>.
- [42] A. Adrados, A. Lopez-Uriónabarrenechea, E. Acha, J. Solar, B.M. Caballero, I. de Marco, *Hydrogen rich reducing gases generation in the production of charcoal from woody biomass carbonization*, *Energy Convers. Manag.* 148 (2017) 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.010>.
- [43] D. Li, S. Lei, P. Wang, L. Zhong, W. Ma, G. Chen, *Study on the pyrolysis behaviors of mixed waste plastics*, *Renew. Energy.* 173 (2021) 662–674. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.04.035>.
- [44] C. Areprasert, C. Khaobang, *Pyrolysis and catalytic reforming of ABS/PC and PCB using biochar and e-waste char as alternative green catalysts for oil and metal recovery*, *Fuel Process. Technol.* 182 (2018) 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.006>.
- [45] I. Belyamani, J. Maris, S. Bourdon, J.M. Brossard, L. Cauret, L. Fontaine, V. Montembault, *Toward recycling “unsortable” post-consumer WEEE stream: Characterization and impact of electron beam irradiation on mechanical properties*, *J. Clean. Prod.* 294 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126300>.
- [46] W. Kaminsky, J. Kim, *Pyrolysis of mixed plastics into aromatics*, 51 (1999) 127–134.
- [47] W.P. Revision, *The Energy and Fuel Data Sheet*, (2011).



# MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA DE MATERIALES AVANZADOS

## TRABAJO FIN DE MÁSTER

### ***PRODUCCIÓN DE ACEITES DE ALTO VALOR AÑADIDO MEDIANTE PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS RAEE***

#### ***DOCUMENTO 2- ANEXOS***

**Estudiante** *Pérez, Martínez, Borja Baltasar*  
**Directora** *Caballero, Iglesias, Blanca María*  
**Departamento** *Ingeniería Química y del Medio Ambiente*  
**Curso académico** *2021/2022*

*Bilbao, 2 de marzo de 2022*



## Índice figuras

Figura 1. Diagrama de flujo planta de pirólisis.....	1
Figura 2. Planta de pirólisis detallada. ....	1
Figura 3. Sistema de condensación durante la generación de hidrocarburos.....	2
Figura 4. Etiqueta identificativa de residuos de origen químico en la UPV/EHU.....	30

## Índice tablas

Tabla 1. Material de la planta de pirólisis. ....	3
Tabla 2. Reactivos y gases usados en el proyecto.....	4
Tabla 3. Equipos caracterización.....	4
Tabla 4. Material general del laboratorio. ....	4
Tabla 5. Hoja de recopilación de datos para los ensayos de pirólisis. ....	24
Tabla 6. Hoja de tratamiento de datos de los gases. ....	25
Tabla 7. Clasificación de residuos.....	26
Tabla 8. Residuos peligrosos de origen químico. ....	28

## Índice

ANEXO 1: PLANTA DE PIRÓLISIS .....	1
1. Diagrama de flujo de la planta. ....	1
2. Imágenes de la planta .....	1
ANEXO 2: RECURSOS MATERIALES.....	3
ANEXO 3: FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS.....	5
1. Oxígeno .....	5
2. Dióxido de carbono: .....	6
3. Nitrógeno: .....	7
4. Helio: .....	8
5. Argón:.....	9
6. Etano: .....	10
7. Etileno: .....	11
8. Tetrahidrofurano (THF): .....	12
9. Hidrógeno.....	13
ANEXO 4: NORMATIVA DE SEGURIDAD .....	14
1. Aspectos generales de seguridad.....	14
2 Eliminación de residuos.....	17
3. Accidentes .....	18
4. Plan de actuación frente a una emergencia de la Escuela de Ingeniería de Bilbao .....	21
5. Plan de actuación frente a un accidente.....	22
ANEXO 5: HOJAS DE RECOPIACIÓN DE DATOS.....	24
ANEXO 6: GESTIÓN DE RESIDUOS.....	26
1. Clasificación genérica de residuos peligrosos .....	26
2. Clasificación de los residuos peligrosos químicos en la UPV/EHU .....	28
3. Etiquetado residuos peligrosos de origen químico.....	29

4. Envasado residuos peligrosos de origen químico. ....	31
5. Almacenamiento de residuos peligrosos de origen químico .....	32
6. Almacenamiento de residuos peligrosos químicos en la UPV/EHU.....	33

## ANEXO 1: PLANTA DE PIRÓLISIS

A continuación se presentan esquemas e imágenes que muestran la disposición de la planta y un mayor detalle de esta.

### 1. Diagrama de flujo de la planta.

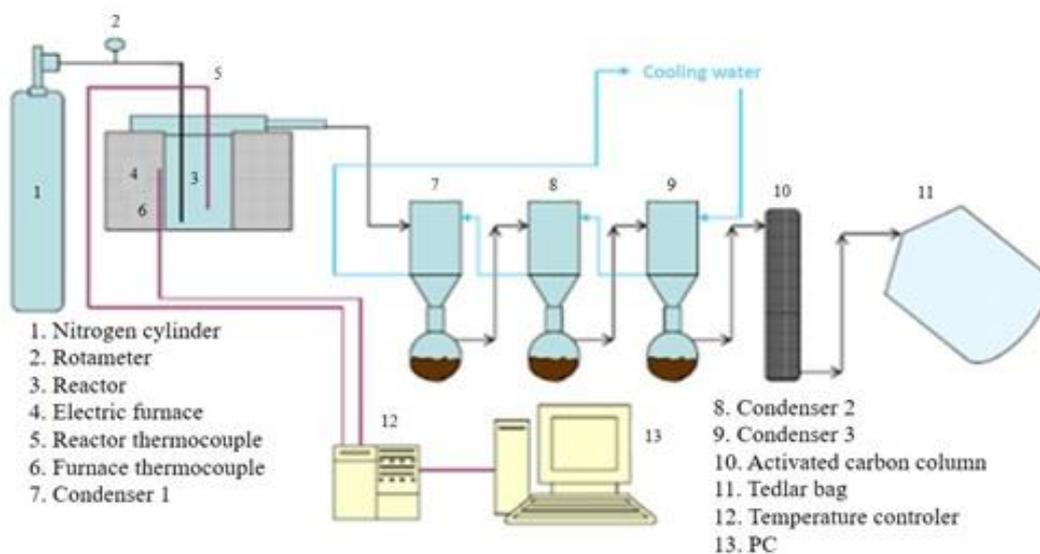


Figura1. Diagrama de flujo planta de pirólisis.

### 2. Imágenes de la planta

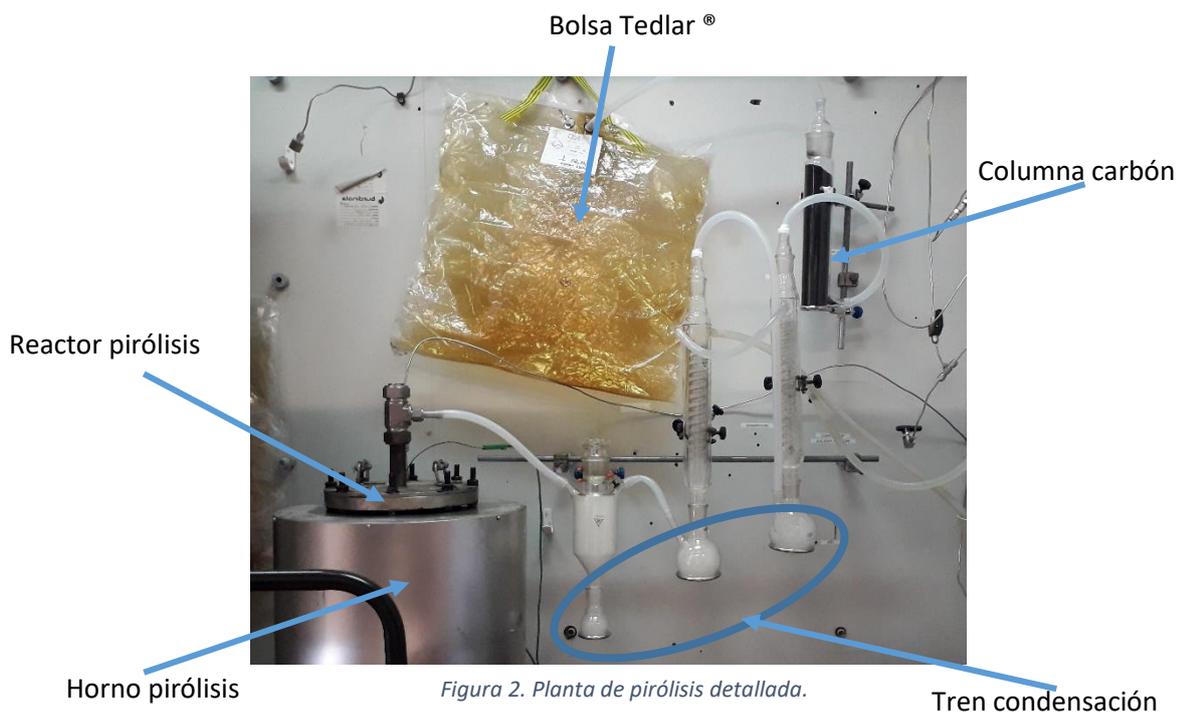


Figura 2. Planta de pirólisis detallada.



*Figura 3. Sistema de condensación durante la generación de hidrocarburos.*

## ANEXO 2: RECURSOS MATERIALES

Los recursos materiales utilizados a lo largo del trabajo se pueden clasificar en distintos grupos: los correspondientes a la planta de pirólisis, los reactivos y gases del proceso, los equipos de análisis, y por último, los materiales de uso general del laboratorio.

Tabla 1. Material de la planta de pirólisis.

Planta de Pirólisis		
Material Horno y Reactor	Material Limpieza	Condensadores y Filtros
Reactor semi Batch 3,5 L Ref: Troquelaria Ronay	Pipeta 50 mL Ref:SUL	Material de vidrio: condensadores, tapones, matraces, etc. Ref: SUL
Soporte para reactor 3,5 L Ref: Troquelaria Ronay	Pera succionadora de goma para pipeta Ref: SUL	Carbón activo granulado Ref: SUL
Termopar tipo K ref: SCI	Vaso precipitados 2000 mL y 250 mL Ref: SUL	Tubo de silicona 10x14 Ref: SUL
Horno para reactor 3,5 L Ref: PIDENG&TECH	Bidón THF 5 L Ref: SUL	Grasa de silicona para esmerilados Ref: SUL
Unidad de control de temperatura para autoclave 3,5 L Ref: PID ENG&TECH	Frasco de agua 500 mL Ref: SUL	Bolsa de gases 25 L Ref :SUL
Ordenador de adquisicion de datos Ref: PID ENG&TECH	Espátula cuchara plana 120 mm Ref: SUL	Fracos de vidrio ambar 60 mLRef: SUL
Carro para alzado de horno para autoclave 3,5 L Ref: troquelaria Ronay		Fracos HDPE 50 mL Ref: SUL

Tabla 2. Reactivos y gases usados en el proyecto.

Reactivos y Gases del Proyecto	
Reactivos	Gases
THF (tetrahidrofurano)	Oxígeno
Gasóleo	Nitrógeno
CPME (ciclopentil metil éter)	Helio
	Patrones para la calibración de gases

Tabla 3. Equipos caracterización.

Equipos para la caracterización de muestras y productos
Analizador termogravimétrico LECO TGA-500
Analizador elemental LECO TruSpec CHNS
Calorímetro automático Leco AC-500
Cromatógrafo de gases CG Agilent con detectores FID TCD
Cromatógrafo iónico Dionex IC 3000

Tabla 4. Material general del laboratorio.

Material General del Laboratorio		
Varios Laboratorio	Herramientas	Material de seguridad
Papel de celulosa	Llave fija	Guantes de latex
Parafilm	Llave redonda 16-17	Cuerpo de máscara de gases
Mortero de porcelana	Llave dinamométrica 17	Filtros para máscara de gases
Vaso precipitado 20 mL	Llave carraca 17	Gafas de seguridad
Cinta aislante	Llave allen 1/2 y 4	
Espátula	Tijeras y cutter	
	Pinzas	
<b>Material de montaje</b>	<b>Material de oficina</b>	<b>Material de consulta</b>
Nuez tipo P	Cajetín archivador	Manuales de plantas
Varillas y tubos	Goma	Manuales de equipos
Soporte para varillas	Folios	Libros
Nueces para pinzas y aros	Clasificador de cajón	Artículos

## ANEXO 3: FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS.

A continuación de muestran las fichas internacionales de seguridad de los reactivos y productos presentes a lo largo del trabajo.

### 1. Oxígeno:

OXÍGENO		ICSC: 0138 Octubre 1999	
CAS: 7782-44-7 N° ONU: 1072 CE: 231-956-9			
	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con sustancias inflamables.	En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Tos. Vértigo. Dolor de garganta. Alteraciones de la vista. Ver Notas.		Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>			
<b>Ojos</b>		Utilizar gafas de protección de montura integral.	
<b>Ingestión</b>			
DERRAMES Y FUGAS		CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO	
Ventilar.		Conforme a los criterios del GHS de la ONU  <b>Transporte</b> Clasificación ONU Clase de Peligro ONU: 2.2; Peligro Secundario ONU: 5.1	
ALMACENAMIENTO			
A prueba de incendio. Separado de sustancias combustibles y reductores. Fresco.			
ENVASADO			
  La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea. © OIT y OMS 2018			
OXÍGENO		ICSC: 0138	
INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA			
<b>Estado físico; aspecto</b> GAS INODORO COMPRIMIDO.		Fórmula: O <sub>2</sub> Masa molecular: 32.0 Punto de ebullición: -183°C Punto de fusión: -218.4°C Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: 3.1 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.1 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.65	
<b>Peligros físicos</b> El gas es más denso que el aire.			
<b>Peligros químicos</b> La sustancia es un oxidante fuerte. Reacciona con materiales reductores y			
NOTAS			
Los síntomas por inhalación son característicos de la exposición a concentraciones extremadamente altas únicamente. Ver también FISQ 0880 Oxígeno (líquido refrigerado).			
INFORMACIÓN ADICIONAL			
- N° de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 008-001-00-8 - <b>Clasificación UE</b> Pictograma: O; R: 8; S: (2)-17			
 GOBIERNO DE ESPAÑA		 MINISTERIO DE TRABAJO, MIGRACIONES Y SEGURIDAD SOCIAL	
 insst		Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo	
La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea. © Versión en español, INSST, 2018			

## 2. Dióxido de carbono:

<b>DIÓXIDO DE CARBONO</b>		<b>ICSC: 0021</b>
Gas carbónico Anhídrido carbónico		<b>Octubre 2006</b>
CAS: 124-38-9		
Nº ONU: 1013		
CE: 204-696-9		

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	No combustible.		En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.

	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Vértigo. Dolor de cabeza. Presión sanguínea elevada. Ritmo cardíaco acelerado. Asfixia. Pérdida del conocimiento.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON GAS O HIELO SECO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>		Utilizar gafas de protección.	
<b>Ingestión</b>			

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar. No utilizar agua.	Conforme a los criterios del GHS de la ONU  <b>ATENCIÓN</b> Contiene gas refrigerado; puede provocar quemaduras o lesiones criogénicas Puede ser nocivo si se inhala
<b>ALMACENAMIENTO</b>	
A prueba de incendio, si está en local cerrado. Fresco. Ventilación a ras del suelo.	Transporte <b>Clasificación ONU</b> Clase de Peligro ONU: 2.2
<b>ENVASADO</b>	



La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.  
© OIT y OMS 2018



<b>DIÓXIDO DE CARBONO</b>	<b>ICSC: 0021</b>
---------------------------	-------------------

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<b>Estado físico: aspecto</b> GAS INODORO INCOLORO COMPRIMIDO LICUADO.	Fórmula: CO <sub>2</sub> Masa molecular: 44.0 Punto de sublimación: -79°C Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: 88 Presión de vapor, kPa a 20°C: 5720 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.5 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.83
<b>Peligros físicos</b> El gas es más denso que el aire y puede acumularse en las zonas más bajas produciendo una deficiencia de oxígeno. Las pérdidas de líquido condensan formando hielo seco extremadamente frío.	
<b>Peligros químicos</b> Se descompone por encima de 2000°C. Esto produce monóxido de carbono tóxico.	

EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.	<b>Riesgo de inhalación</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar riesgo grave de asfixia.
<b>Efectos de exposición de corta duración</b> La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La inhalación de concentraciones altas puede causar pérdida del conocimiento. Asfixia.	<b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b> La sustancia puede afectar al metabolismo.

LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL
TLV: 5000 ppm como TWA; 30000 ppm como STEL. MAK: 9100 mg/m <sup>3</sup> ; 5000 ppm; categoría de limitación de pico: I(2). EU-OEL: 9000 mg/m <sup>3</sup> ; 5000 ppm como TWA

MEDIO AMBIENTE

NOTAS
El dióxido de carbono se libera en muchos procesos de fermentación (vino, cerveza, etc.) y es un componente mayoritario en los gases de combustión. Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor. Otros números ONU: ONU 1845 dióxido de carbono, sólido (Hielo seco); ONU 2187 dióxido de carbono líquido refrigerado.

INFORMACIÓN ADICIONAL
- Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: 5000 ppm; 9150 mg/m <sup>3</sup> - <b>Clasificación UE</b>



GOBIERNO DE ESPAÑA  
 MINISTERIO DE TRABAJO, MIGRACIONES Y SEGURIDAD SOCIAL



La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.  
 © Versión en español, INSST, 2018

### 3. Nitrógeno:

<b>NITRÓGENO (gas comprimido)</b>	<b>ICSC: 1198</b> <b>Marzo 1999</b>
<b>CAS: 7727-37-9</b> <b>Nº ONU: 1066</b> <b>CE: 231-783-9</b>	

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	No combustible. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.		En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.

	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Pérdida del conocimiento. Debilidad. Asfixia. Ver Notas.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>			
<b>Ojos</b>			
<b>Ingestión</b>			

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
Ventilar. Protección personal: equipo autónomo de respiración.	<b>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</b>  <b>Transporte</b> <b>Clasificación ONU</b> Clase de Peligro ONU: 2.2
<b>ALMACENAMIENTO</b>	
A prueba de incendio, si está en local cerrado. Fresco. Mantener en lugar bien ventilado.	
<b>ENVASADO</b>	



La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.  
 © OIT y OMS 2018



European Commission

<b>NITRÓGENO (gas comprimido)</b>	<b>ICSC: 1198</b>
-----------------------------------	-------------------

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<b>Estado físico; aspecto</b> GAS INODORO INCOLORO COMPRIMIDO.  <b>Peligros físicos</b>  <b>Peligros químicos</b>	Fórmula: N <sub>2</sub> Masa molecular: 28.01 Punto de ebullición: -196°C Punto de fusión: -210°C Solubilidad en agua: escasa Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.97

EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.  <b>Efectos de exposición de corta duración</b>	<b>Riesgo de inhalación</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire. Ver Notas.  <b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b>

LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL

MEDIO AMBIENTE

NOTAS
Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona.

INFORMACIÓN ADICIONAL
- Límites de exposición profesional (INSHT 2012): Notas: asfixiante simple. - <b>Clasificación UE</b>



GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE TRABAJO, MIGRACIONES Y SEGURIDAD SOCIAL



La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.  
 © Versión en español, INSST, 2018

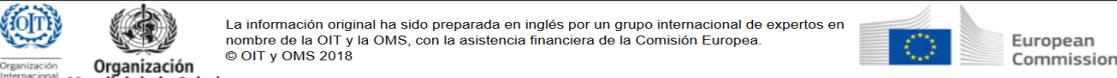
#### 4. Helio:

<b>HELIO</b>	<b>ICSC: 0603</b> <b>Agosto 2003</b>
<b>CAS: 7440-59-7</b> <b>Nº ONU: 1963</b> <b>CE: 231-168-5</b>	

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	No combustible. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.		En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.

	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Vértigo. Apatía. Dolor de cabeza. Asfixia.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Utilizar gafas de protección de montura integral o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>			

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido. Protección personal: equipo autónomo de respiración.	<b>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</b>  <b>Transporte</b> <b>Clasificación ONU</b> Clase de Peligro ONU: 2.2
<b>ALMACENAMIENTO</b>	
A prueba de incendio, si está en local cerrado. Mantener en lugar bien ventilado.	
<b>ENVASADO</b>	


  
 La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.  
 © OIT y OMS 2018

<b>HELIO</b>	<b>ICSC: 0603</b>
--------------	-------------------

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<b>Estado físico; aspecto</b> GAS INODORO INCOLORO REFRIGERADO LICUADO.	Fórmula: He Masa atómica: 4.003 Punto de ebullición: -268.9°C Punto de fusión: -272.2°C Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: 0.86 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.14
<b>Peligros físicos</b> El gas es más ligero que el aire.	
<b>Peligros químicos</b>	

EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.	<b>Riesgo de inhalación</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.
<b>Efectos de exposición de corta duración</b> El líquido puede producir congelación. Asfixia.	<b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b>

LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL

MEDIO AMBIENTE

NOTAS
Otros números ONU: 1046 Helio comprimido. Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona.

INFORMACIÓN ADICIONAL
- Límites de exposición profesional (INSHT 2011): Notas: asfixiante simple. - <b>Clasificación UE</b>


  
 La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.  
 © Versión en español, INSST, 2018

## 5. Argón:

<b>ARGÓN</b>	<b>ICSC: 0154</b> Agosto 2003
<b>CAS: 7440-37-1</b> <b>Nº ONU: 1951</b> <b>CE: 231-147-0</b>	

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	No combustible. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.		En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.

	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Vértigo. Apatía. Dolor de cabeza. Asfixia.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Utilizar gafas de protección de montura integral o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>			

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido.	<b>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</b>  <b>Transporte</b> <b>Clasificación ONU</b> Clase de Peligro ONU: 2.2
<b>ALMACENAMIENTO</b>	
A prueba de incendio, si está en local cerrado. Mantener en lugar bien ventilado.	
<b>ENVASADO</b>	



Organización Internacional del Trabajo  
 Organización Mundial de la Salud

La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.  
 © OIT y OMS 2018



European Commission

<b>ARGÓN</b>	<b>ICSC: 0154</b>
--------------	-------------------

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<b>Estado físico; aspecto</b> GAS INODORO INCOLORO LICUADO.  <b>Peligros físicos</b> El gas es más denso que el aire y puede acumularse en las zonas más bajas produciendo una deficiencia de oxígeno.  <b>Peligros químicos</b>	Fórmula: Ar Masa atómica: 39.95 Punto de ebullición: -185.9°C Punto de fusión: -189.2°C Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: 3.4 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.66 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.94

EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.  <b>Efectos de exposición de corta duración</b> Asfixia. El líquido puede producir congelación.	<b>Riesgo de inhalación</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.  <b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b>

LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL

MEDIO AMBIENTE

NOTAS
Otros números ONU: 1006 Argón comprimido. Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona.

INFORMACIÓN ADICIONAL
- Límites de exposición profesional (INSHT 2011): Notas: asfixiante simple. - <b>Clasificación UE</b>



GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE TRABAJO, MIGRACIONES Y SEGURIDAD SOCIAL



La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.  
 © Versión en español, INSST, 2018

## 6. Etano:

<b>ETANO</b>	<b>ICSC: 0266</b> <b>Abril 2006</b>
<b>CAS: 74-84-0</b> <b>Nº ONU: 1035</b> <b>CE: 200-814-8</b>	

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	Extremadamente inflamable. Las mezclas gas/aire son explosivas.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (p. ej., mediante conexión a tierra) si aparece en estado líquido. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.

	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Asfixia. Ver Notas.	Usar ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Utilizar pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>			

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
¡Evacuar la zona de peligro! ¡Consultar a un experto! Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido.	Conforme a los criterios del GHS de la ONU  <b>PELIGRO</b> Gas extremadamente inflamable Contiene gas a presión; puede explotar si se calienta
<b>ALMACENAMIENTO</b>	
A prueba de incendio. Fresco. Separado de oxidantes fuertes y halógenos.	<b>Transporte</b> <b>Clasificación ONU</b> Clase de Peligro ONU: 2.1
<b>ENVASADO</b>	

  Organización Internacional del Trabajo Organización Mundial de la Salud	La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea. © OIT y OMS 2018	 European Commission
---	---	--

<b>ETANO</b>	<b>ICSC: 0266</b>
--------------	-------------------

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<b>Estado físico; aspecto</b> GAS INCOLORO COMPRIMIDO LICUADO. INODORO CUANDO ES PURO.	Fórmula: C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> Masa molecular: 30.1 Punto de ebullición: -89°C Punto de fusión: -183°C Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: (muy escasa) Presión de vapor, kPa a 20°C: 3850 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.05 Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 472°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 3.0-12.5 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.81
<b>Peligros físicos</b> El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.	
<b>Peligros químicos</b> Reacciona violentamente con halógenos y oxidantes fuertes. Esto aumenta el peligro de incendio y explosión.	

EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.	<b>Riesgo de inhalación</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.
<b>Efectos de exposición de corta duración</b> La evaporación rápida del líquido puede producir congelación.	<b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b>

LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL

MEDIO AMBIENTE

NOTAS
Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape. Otros números ONU: 1961 (líquido refrigerado) clase de peligro: 2.1.

INFORMACIÓN ADICIONAL
- Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED (Hidrocarburos alifáticos alcanos (C1-C4) y sus mezclas, gases): 1000 ppm - Nº de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 601-002-00-X - <b>Clasificación UE</b> Pictograma: F+; R: 12; S: (2)-9-16-33

 GOBIERNO DE ESPAÑA	 MINISTERIO DE TRABAJO, MIGRACIONES Y SEGURIDAD SOCIAL	 insst Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el trabajo	La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea. © Versión en español, INSST, 2018
---	--	---	---

## 7. Etileno:

<b>ETILENO, PURO</b>	<b>ICSC: 0475</b>
Eteno	<b>Marzo 1996</b>
<b>CAS: 74-85-1</b>	
<b>Nº ONU: 1962</b>	
<b>CE: 200-815-3</b>	

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	Extremadamente inflamable. Las mezclas gas/aire son explosivas.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (p. ej., mediante conexión a tierra). Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.

	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Somnolencia. Pérdida del conocimiento.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>			
<b>Ojos</b>			
<b>Ingestión</b>			

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
¡Evacuar la zona de peligro! Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición. Cortar el gas si es posible. Protección personal: traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.	<b>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</b>
<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>Transporte</b>
A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes.	<b>Clasificación ONU</b>
<b>ENVASADO</b>	Clase de Peligro ONU: 2.1



La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.  
© OIT y OMS 2018



European Commission

<b>ETILENO, PURO</b>	<b>ICSC: 0475</b>
----------------------	-------------------

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<b>Estado físico; aspecto</b> GAS INCOLORO COMPRIMIDO DE OLOR CARACTERÍSTICO.	Fórmula: C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> Masa molecular: 28.0 Punto de ebullición: -104°C Punto de fusión: -169.2°C Solubilidad en agua: ninguna Presión de vapor, kPa a 15°C: 8100 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.98 Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 490°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.7-36.0
<b>Peligros físicos</b> El gas es más ligero que el aire. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.	
<b>Peligros químicos</b> La sustancia puede polimerizar para formar compuestos aromáticos bajo la influencia de temperaturas por encima de 600°C. Reacciona con oxidantes fuertes. Esto genera peligro de incendio y explosión.	

EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.	<b>Riesgo de inhalación</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.
<b>Efectos de exposición de corta duración</b> La exposición podría causar disminución del estado de alerta.	<b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b>

LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL
TLV: 200 ppm como TWA; A4 (no clasificado como cancerígeno humano). MAK: cancerígeno: categoría 3B

MEDIO AMBIENTE

NOTAS
Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona.

INFORMACIÓN ADICIONAL
- Límites de exposición profesional (INSHT 2012): VLA-ED: 200 ppm - N° de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 601-010-00-3 - <b>Clasificación UE</b> Pictograma: F+; R: 12-67; S: (2)-9-16-33-46



GOBIERNO DE ESPAÑA  
 MINISTERIO DE TRABAJO, MIGRACIONES Y SEGURIDAD SOCIAL



La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.  
 © Versión en español, INSST, 2018

## 8. Tetrahidrofurano (THF)

<b>TETRAHIDROFURANO</b>		<b>ICSC: 0578</b>
Óxido de tetrametileno Óxido de dietileno 1,4-Epoxibutano Oxaciclopentano		<b>Noviembre 2019</b>
CAS: 109-99-9 Nº ONU: 2056 CE: 203-726-8		

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	Altamente inflamable. Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	Usar espuma resistente al alcohol, agua pulverizada, polvo, dióxido de carbono. En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.

¡EVITAR LA FORMACIÓN DE NIEBLAS DEL PRODUCTO! ¡HIGIENE ESTRICTA!			
	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Tos. Sensación de quemazón en la garganta y el pecho. Vértigo. Dolor de cabeza. Náuseas. Pérdida del conocimiento.	Usar ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
<b>Piel</b>	Piel seca. Enrojecimiento. Dolor.	Guantes de protección. Traje de protección.	Aclarar con agua abundante durante 15 minutos como mínimo, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	Enrojecimiento. Dolor.	Utilizar gafas de protección de montura integral o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad). Proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>	Ver Inhalación.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. Proporcionar asistencia médica.

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
¡Evacuar la zona de peligro! ¡Consultar a un experto! Protección personal: respirador con filtro para gases y vapores orgánicos adaptado a la concentración de la sustancia en el aire. Eliminar toda fuente de ignición. Ventilar. NO verterlo en el alcantarillado. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintados herméticos. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte. A continuación, almacenar y eliminar el residuo conforme a la normativa local.	<p>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</p>  <p><b>PELIGRO</b></p> <p>Líquido y vapores muy inflamables Nocivo en caso de ingestión Provoca irritación cutánea Provoca irritación ocular grave Puede irritar las vías respiratorias Susceptible de provocar cáncer Puede provocar daños en los riñones y el hígado tras exposiciones prolongadas o repetidas</p>
<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>Transporte</b>
A prueba de incendio. Bien cerrado. Separado de: ver Peligros Químicos.	<b>Clasificación ONU</b> Clase de Peligro ONU: 3; Grupo de Embalaje/Envase ONU: II
<b>ENVASADO</b>	
Hermético.	

	La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea. © OIT y OMS 2018	
---	---	---

<b>TETRAHIDROFURANO</b>		<b>ICSC: 0578</b>
<b>INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA</b>		
<b>Estado físico; aspecto</b> LÍQUIDO INCOLORO DE OLOR CARACTERÍSTICO.	Fórmula: C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O / (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O Masa molecular: 72.1 Punto de ebullición: 66°C Punto de fusión: -108.5°C Densidad relativa (agua = 1): 0.89 Solubilidad en agua: fácilmente soluble Presión de vapor, kPa a 20°C: 19.3 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.5 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.28 Punto de inflamación: -14.5°C c.c. Temperatura de autoignición: 321°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2-11.8 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.46 (estimado) Viscosidad: 0.5 mPa/s a 20°C	
<b>Peligros físicos</b> El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.		
<b>Peligros químicos</b> La sustancia puede formar peróxidos explosivos. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, bases fuertes y algunos haluros metálicos. Esto genera peligro de incendio y explosión. Ataca algunas formas de plásticos, el caucho y revestimientos.		

EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor, por ingestión y a través de la piel.	<b>Riesgo de inhalación</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.
<b>Efectos de exposición de corta duración</b> La sustancia y el vapor irritan los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central a concentraciones altas. Esto puede dar lugar a narcosis.	<b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b> El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al hígado y a los riñones. Esto puede dar lugar a alteraciones funcionales. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos.

LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL
TLV: 50 ppm como TWA; 100 ppm como STEL; (piel); A3 (cancerígeno animal). MAK: 150 mg/m <sup>3</sup> , 50 ppm; categoría de limitación de pico: I(2); absorción dérmica (H); cancerígeno: categoría 4; riesgo para el embarazo: grupo C. EU-OEL: 150 mg/m <sup>3</sup> , 50 ppm como TWA; 300 mg/m <sup>3</sup> , 100 ppm como STEL; (piel)

MEDIO AMBIENTE

NOTAS
La alerta por el olor cuando se supera el límite de exposición es insuficiente. Antes de la destilación comprobar si existen peróxidos; en caso positivo, eliminarlos.

INFORMACIÓN ADICIONAL
- Límites de exposición profesional (INSST 2019): VLA-ED: 50 ppm, 150 mg/m <sup>3</sup> VLA-EC: 100 ppm, 300 mg/m <sup>3</sup> Nota: vía dérmica. VLB: 2 mg/L en orina. - Nº de Índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 603-025-00-0 - Clasificación UE

		La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea. © Versión en español, INSST, 2018
---	---	---

## 9. Hidrógeno

<b>HIDRÓGENO</b>	<b>ICSC: 0001 (Abril 2014)</b>
CAS: 1333-74-0 N° ONU: 1049 CE: 215-605-7	

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	Extremadamente inflamable. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. Las mezclas gas/aire son explosivas.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Utilicéense herramientas manuales no generadoras de chispas. No manipular botellas con las manos grasientas.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo, dióxido de carbono. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.

Usar controles apropiados en el proceso.			
	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Vértigo. Dolor de cabeza. Apatía. Asfixia.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON GAS: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
<b>Ojos</b>	EN CONTACTO CON GAS: CONGELACIÓN.	Utilizar pantalla facial.	EN CASO DE CONGELACIÓN: enjuagar con agua abundante. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
<b>Ingestión</b>			

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
¡Evacuar la zona de peligro! ¡Consultar a un experto! Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición. Eliminar el vapor con agua pulverizada.	Conforme a los criterios del GHS de la ONU  <b>PELIGRO</b>
<b>ALMACENAMIENTO</b>	Gas extremadamente inflamable Contiene gas a presión; puede explotar si se calienta Transporte Clasificación ONU Clase de Peligro ONU: 2.1
A prueba de incendio. Fresco. Ventilación a ras del suelo y techo. Separado de materiales oxidantes.	
<b>ENVASADO</b>	



La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.



European Commission

<b>HIDRÓGENO</b>	<b>ICSC: 0001</b>
------------------	-------------------

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<b>Estado físico; aspecto</b> GAS INODORO INCOLORO COMPRIMIDO.  <b>Peligros físicos</b> El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. El gas es más ligero que el aire.  <b>Peligros químicos</b> El calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. Reacciona violentamente con halógenos, materiales oxidantes y grasas. Esto genera peligro de incendio y explosión. Los metales catalizadores tales como el platino o el níquel aumentan este tipo de reacciones.	Fórmula: H <sub>2</sub> Masa molecular: 2.0 Punto de ebullición: -253°C Punto de fusión: -259°C Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.07 Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 560°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 4-75 Presión de vapor, kPa a 25°C: 165320 Solubilidad en agua, mg/l a 21°C: 1.62 (muy escasa)

EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<b>Vías de exposición</b> La exposición es por vía inhalatoria principalmente.  <b>Efectos de exposición de corta duración</b> Asfixia. Ver Notas. La exposición a gas frío podría causar congelación.	<b>Riesgo de inhalación</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.  Efectos de exposición prolongada o repetida

LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL

MEDIO AMBIENTE

NOTAS
Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Medir concentraciones de hidrógeno con un detector de gas adecuado (un detector de gas inflamable normal no es adecuado).

INFORMACIÓN ADICIONAL
- Límites de exposición profesional (INSHT 2014): Notas: asfixiante simple. - N° de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 001-001-00-9 - Clasificación UE Pictograma: F+; R: 12, S: (2)-9-16-33



GOBIERNO DE ESPAÑA  
MINISTERIO DE TRABAJO Y ECONOMÍA SOCIAL



La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.  
© Versión en español, INSST, 2018

## ANEXO 4: NORMATIVA DE SEGURIDAD

Por sus propias características, el trabajo en el laboratorio presenta una serie de riesgos de origen y consecuencias muy variadas, relacionados básicamente con las instalaciones, los productos que se manipulan y las operaciones que se realizan con ellos. A continuación, se recogen de forma resumida los aspectos generales de la prevención de riesgos en el laboratorio según la Nota Técnica de prevención NTP 432 del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

### 1. Aspectos generales de seguridad

#### 1.1. Organización de la seguridad

1. El laboratorio debe estar adecuadamente jerarquizado para que se pueda ejercer la correcta prevención de riesgos. Es fundamental el control del cumplimiento de las normativas establecidas, no sólo las directamente relacionadas con la prevención de riesgos laborales, sino también de los reglamentos específicos y normativas locales de seguridad industrial.
2. Inspecciones de seguridad, realizadas de manera periódica por personal interno y externo al laboratorio, son especialmente útiles para la detección de factores de riesgo.
3. Finalmente, la utilización de mecanismos administrativos que permitan y fomenten la comunicación de riesgos por parte del personal del laboratorio.

#### 1.2. Responsable del laboratorio

El responsable del laboratorio tiene como responsabilidad el desarrollo de la gestión de prevención de riesgos, que afecta tanto a los trabajadores de plantilla del laboratorio, como para aquellos externos que desarrollen sus actividades en el mismo de manera esporádica, temporal o fija.

#### 1.3. Normas generales de trabajo en el laboratorio

Dado que el laboratorio es un lugar donde se manipulan gran cantidad y variedad de productos peligrosos, se establecen una serie de normas de tipo general sobre diferentes aspectos que se recogen más adelante en este mismo anexo.

#### 1.4. Organización del laboratorio

1. La organización y distribución física del laboratorio han de ser adecuadas para el mantenimiento de un buen nivel preventivo.
2. El laboratorio debe disponer de los equipos de protección individual (EPIS) y de las instalaciones de emergencia o elementos de actuación adecuados a los riesgos existentes.
3. El laboratorio debe mantenerse ordenado y en elevado estado de limpieza.
4. No deben realizarse experiencias nuevas sin autorización expresa del responsable del laboratorio ni poner en marcha nuevos aparatos e instalaciones sin conocer previamente su funcionamiento, características y requerimientos.

#### 1.5. Utilización de productos y materiales

1. Antes de procederse a su utilización deben comprobarse siempre los productos y materiales.
2. Debe comprobarse el correcto etiquetado de los productos químicos.
3. Los productos químicos deben manipularse cuidadosamente.
4. Reducir al máximo la utilización de llamas vivas en el laboratorio.
5. Al finalizar la tarea o una operación recoger los materiales para evitar su acumulación.
6. La gestión de los residuos debe estar regulada, disponiendo de un plan específico.

#### 1.6. Equipos: uso, mantenimiento y revisiones

1. Deben revisarse periódicamente las instalaciones del laboratorio para comprobar que se hallan en buen estado. Deben evitarse, en la medida de lo posible, las conexiones múltiples y las alargaderas, tanto en la instalación eléctrica como en la de gases.
2. Debe comprobarse la ventilación general del laboratorio.
3. Debe trabajarse, siempre que sea posible y operativo, en las vitrinas.

### 1.7. Trabajos realizados sin vigilancia

Para la reducción del riesgo en este tipo de operaciones, deben estar previstos dispositivos de control automático de las fuentes de energía y de la circulación de fluidos, además de alarmas y equipos automáticos contra incendios, los cuales son imprescindibles.

### 1.8. Operaciones especiales

Deben llevarse a cabo siempre de manera controlada, estando establecido un procedimiento de autorización para que el responsable del laboratorio esté informado en todo momento de su realización y quede constancia por escrito del procedimiento a seguir y las medidas de control y preventivas a emplear.

### 1.9. Almacenamiento de productos

El almacenamiento prolongado de los productos químicos representa en sí mismo un peligro, ya que dada la propia reactividad de los productos químicos pueden ocurrir distintas transformaciones como:

- a. Formación de peróxidos inestables.
- b. Polimerización de la sustancia.
- c. El recipiente que contiene el producto puede atacarse y romperse.
- d. Descomposición lenta de la sustancia produciendo un gas cuya acumulación puede hacer estallar el recipiente

Son normas generales para la reducción del riesgo en el almacenamiento de los productos químicos:

1. Mantener el stock al mínimo operativo y disponer de un lugar específico convenientemente señalado, guardando en el laboratorio solamente los productos imprescindibles de uso diario.
2. Agrupar los productos de características similares, separar los incompatibles y aislar los de características especiales.
3. Emplear armarios de seguridad

4. Emplear frigoríficos antideflagrantes o de seguridad aumentada para guardar productos inflamables muy volátiles.

## 2 Eliminación de residuos

Los residuos del laboratorio presentan la problemática diferenciada de su gran variedad y elevada peligrosidad. Su gestión debe basarse en los principios de minimización, reutilización, tratamiento y eliminación segura. Para ello se deberá establecer un programa de gestión de residuos. La gestión de residuos por parte del laboratorio se expone con detalle en el Anexo 6: Gestión de residuos.

### 2.1. Vertidos

En caso de vertidos o derrames debe actuarse rápidamente, recogiendo inmediatamente el producto derramado, evitando su evaporación y daños sobre las instalaciones.

### 2.2. Atmósfera contaminada

La atmósfera de un laboratorio puede ser tóxica o explosiva después de un accidente/incidente. Las acciones a llevar a cabo para el control del riesgo son las siguientes:

Si la contaminación es débil:

1. Abrir todas las ventanas.
2. Poner en marcha la vitrina con la pantalla totalmente abierta.

Si la contaminación es importante:

1. Activar el sistema de emergencia.
2. Evacuar el personal del local.
3. Avisar al equipo de intervención provisto del material de protección.
4. Cerrar todos los aparatos con llama si el producto contaminante es volátil e inflamable.
5. Abrir las ventanas.
6. Poner en marcha las vitrinas.
7. Si ha tenido su origen en un vertido, absorberlo con el absorbente indicado para dicho vertido

8. Prohibir la entrada al local hasta que la concentración deje de ser un riesgo y hacer mediciones ambientales para conocer los niveles de contaminación.

### 3. Accidentes

Los laboratorios, disponen de su propio plan de emergencia frente a accidentes (detallado más adelante en este mismo anexo). No obstante, algunas consideraciones generales de la Norma son:

1. El laboratorio debe disponer de una organización de primeros auxilios adecuada al número de trabajadores y riesgo existente, según el tipo de trabajo que se realice.
2. Todo el personal debe recibir formación sobre la conducta a seguir en caso de accidente.
3. En un lugar bien visible del laboratorio debe colocarse toda la información necesaria para la actuación en caso de accidente
4. En caso de accidente debe activarse el sistema de emergencia (PAS: Proteger, Avisar, Socorrer).

#### 3.1 Aspectos generales propios en el laboratorio de investigación de Pirólisis

A continuación, se recogen las normas generales de seguridad del laboratorio de investigación de Pirólisis (donde se llevan a cabo las tareas de investigación los componentes del equipo de trabajo centrado en la pirólisis de diferentes residuos urbanos e industriales) que se comentaba anteriormente, que debían ser redactadas por los propios usuarios. El equipo mantiene como norma básica de seguridad en los laboratorios “trabajar de forma seria y responsable, ya que se trata de un lugar de trabajo de peligrosidad específica”.

##### 3.1.1. Aspectos generales

- Prohibido comer y beber en los laboratorios, incluso masticar chicle.
- El pelo largo debe estar siempre recogido.
- Prohibido el uso de cascos de música o similares.
- Uso obligatorio de zapatos cerrados, incluso en verano.
- Uso obligatorio de pantalón largo, incluso en verano (las piernas deben estar completamente cubiertas).

- Prohibido el uso de anillos voluminosos, pulseras y collares con colgantes o que cuelguen. La tarjeta de acceso a los laboratorios debe mantenerse dentro de la bata.
- Prohibido el uso de lentillas.
- Prohibido introducir en el laboratorio libros, mochilas, abrigos o cualquier otro elemento que pueda generar un accidente debido a su mala ubicación.

### 3.1.2. Utilización general de productos químicos

- Prohibido inhalar, probar u oler productos químicos.
- Prohibida la utilización de cualquier producto químico sin leer antes su ficha de seguridad. Cada usuario debe conocer las fichas de seguridad de todos los compuestos que use.

### 3.1.3. Compra de productos químicos

Toda compra de producto químico se realizará a través del encargado de pedidos, al que se le deberá enviar la hoja de pedido la primera vez que un usuario quiera comprar un compuesto químico. En veces sucesivas no será necesario adjuntar la hoja de pedido si ni el usuario ni el compuesto químico ha variado.

Si se comprueba que ese producto presenta riesgos graves especiales o va a generar problemas de carácter general (como olor desagradable) se debe discutir con el responsable del proyecto (investigador principal o director/a de tesis) la posibilidad de sustituir ese producto por otro.

Si justificadamente el producto no se puede sustituir, se deberá informar al Safety Team del grupo de investigación, quien establecerá las medidas para el uso de dicho producto, y en el caso de los cancerígenos y mutágenos llevará un registro escrito de los productos que se utilizan, así como su justificación, el usuario implicado y el periodo de duración.

La entrega de la hoja de pedido supone que la discusión con el responsable de proyecto o director de tesis ya ha sido realizada y por tanto se tiene su visto bueno (hoja firmada).

### 3.1.4. Equipos de protección individual (EPI)

Bata:

- Uso obligatorio en todos los laboratorios (siempre atada), incluso cuando la visita al laboratorio vaya a ser de poco tiempo.

- El personal externo que esté realizando una visita no estará obligado a llevar bata

#### Gafas de seguridad:

- Uso obligatorio en todos los laboratorios, incluso cuando la visita al laboratorio vaya a ser de poco tiempo.
- Los investigadores que utilizan gafas de ver están obligados a ponerse gafas de seguridad sobre las gafas de ver cuando utilicen compuestos corrosivos o haya peligro de salpicaduras.
- El personal de visita también debe llevar siempre gafas de seguridad.

#### Guantes:

- Uso obligatorio siempre que se trabaje con compuestos químicos.
- Su utilización no es obligatoria si la visita al laboratorio no implica trabajo o manejo de productos químicos.
- Se dispone, de forma general, de guantes de látex. Cada investigador debe comprobar si estos guantes son adecuados para los productos químicos que utiliza.
- La forma correcta de quitarse los guantes es dándoles la vuelta.

#### Máscaras de protección individual:

- Uso obligatorio de máscara de protección individual con filtros para compuestos orgánicos (+H<sub>2</sub>S en función del proyecto) en el laboratorio de investigación de pirólisis, durante los ensayos, recogida de productos y limpieza de la planta.
- Uso obligatorio de máscara de protección individual contra partículas en las operaciones de tamizado, trasvase de sólidos a granel desde bidones y molienda con molino.
- El resto de operaciones con sólidos pulverulentos o productos que generan olores o toxicidad por inhalación se realizarán siempre en vitrina.
- Se prohíben específicamente las operaciones con estos productos fuera de la vitrina acompañándose de una máscara de protección, con el objetivo de evitar la contaminación de los laboratorios y del resto de personal que pueda estar trabajando en ellos.
- En caso de que excepcionalmente, o por accidente, sea necesario el uso de máscara, se avisará a todos los usuarios que estén en el laboratorio y se señalizará en los

accesos al mismo. Todos los usuarios del laboratorio deberán ponerse máscara o abandonar el laboratorio hasta que se solucione el evento.

- Para el caso de necesidades puntuales o accidentes se dispone de:
  - Máscaras desechables para partículas
  - Máscara de uso general con filtros para compuestos orgánicos
  - Máscara de uso general para CO

### 3.1.5. Minimización de traslado de contaminación.

Una vez finalizado el trabajo en el laboratorio, es obligatorio lavarse las manos antes de salir.

Con el fin de evitar la contaminación de las manillas de las puertas de los laboratorios, sólo se puede tocar las manillas sin guantes de laboratorio o tras limpiarse los guantes con agua y secarlos con papel.

Prohibida la estancia con material contaminado (productos químicos, reactores, guantes y batas) en áreas ajenas a los laboratorios (baños, despachos, secretaría).

Cuando, estando en pleno trabajo en el laboratorio, se necesite consultar algo con el responsable del proyecto, se hará por teléfono. Si el problema no se resuelve con la conversación telefónica, se le pedirá al responsable que se acerque al laboratorio (debidamente equipado). En ningún caso se irá al despacho del responsable con la indumentaria y/o el material de laboratorio (muestras, reactores). Evitar en todo momento el contacto de las manillas de los despachos con los guantes de laboratorio.

## 4. Plan de actuación frente a una emergencia de la Escuela de Ingeniería de Bilbao

- Dar la alarma\* al Centro de Control (Conserjería) si la emergencia se produce en una zona próxima a su situación.
  - \*Desde un teléfono de la escuela: 4934/4948
  - \*Desde cualquier otro: 946014934/946014948
- Proceder a la evacuación del edificio siguiendo hasta el punto de reunión según instrucciones de los responsables de Evacuación y Alarma.
- Ayudar, en primer lugar a las personas que presentan minusvalías, se hayan accidentado o se encuentren mal.

- Abandonar, inmediatamente, el aula o laboratorio según la dirección que indiquen las vías de evacuación.
- Mantener el orden y calma, no correr.
- No utilizar los ascensores
- Evitar empujones y aglomeraciones
- No volver nunca atrás
- Acudir al punto de reunión
- Seguir las instrucciones de los Responsables de Evacuación y Alarma.

## 5. Plan de actuación frente a un accidente

### 5.1. Notas previas

Si el accidente requiere ir al médico u hospital, debe ponerse en conocimiento de la administradora del centro antes de ir. La administradora emitirá un informe que se debe entregar en el centro sanitario. En caso de no localizarle, acudir al centro sanitario y comunicarle el suceso a posteriori.

### 5.2. Accidente grave

1. Llamar al 112
2. Llamar al 3186-3189

Si se trata de accidente con reactivos químicos:

- Aplicar los productos de primeros auxilios mientras llega la ambulancia.
- Llevar la ficha de seguridad del reactivo (se debe tener presente siempre su ubicación).

### 5.3. Accidente leve

1. Llamar al 3186-3189
2. Si puede desplazarse acudir al Servicio de Prevención u Osakidetza.
3. Si no puede desplazarse, llamar al 112.

Caso 1: con la aplicación de primeros auxilios en el laboratorio es suficiente. En tal caso, aplicarlos según las normas descritas más adelante.

Caso 2: además de los primeros auxilios quizás sea aconsejable acudir a servicios de urgencias.

En tal caso:

1. Aplicar los primeros auxilios

2. Acudir a:

a) Si el herido es un alumno: centros de Osakidetza (Basurto o Cruces).

b) Si el herido es PAS o profesor/investigador contratado: Mutualia (C/ Ercilla nº 10)

En este caso llamar antes al tfno. 900 50 60 70. En el caso de necesitar una ambulancia del servicio IMQ llamar al 902 20 21 60.

#### 5.4. Primeros auxilios en el laboratorio

a. Cortes: lavar con agua y a continuación desinfectar con agua oxigenada y betadine, disponibles en los botiquines.

b. Quemaduras térmicas (incluidas las quemaduras con nitrógeno líquido): lavar abundantemente con agua durante unos 10 minutos. Aplicar la crema indicada para quemaduras (Furacín, en Conserjería).

c. Quemaduras químicas: ácidos/bases e irritantes, aplicar Diphotérine (caja junto a la puerta en Conserjería). El Diphotérine debe aplicarse en menos de un minuto para asegurar su total eficacia, pero se recomienda utilizarlo siempre, aunque haya pasado más tiempo.

- Si la quemadura es en la piel, aplicar el contenido total del spray sobre la zona afectada.
- Si la quemadura es en los ojos aplicar el contenido total de un bote lavaojos en cada ojo afectado y después aplicar el suero para ojos que hay en la caja.
- Caso especial del HF (acudir siempre al hospital de Cruces tras el primer auxilio), aplicar Hexafluorine. El Hexafluorine debe aplicarse en menos de un minuto para asegurar su total eficacia, pero se recomienda utilizarlo siempre, aunque haya pasado más tiempo.

Acudir al hospital de Cruces remarcando que se trata de una quemadura con HF. Llevar la ficha de seguridad de este ácido.

d. Quemaduras térmicas + químicas: ácidos/bases e irritantes calientes: aplicar Diphotérine/Hexafluorine según el protocolo para quemaduras químicas y posteriormente agua fría según el protocolo para quemaduras térmicas.

## ANEXO 5: HOJAS DE RECOPIACIÓN DE DATOS

En el presente anexo se muestra la hoja de datos en la que son recogidos manualmente y anotados todos los parámetros que conciernen a los ensayos, tanto de las variables de operación y productos obtenidos, la identificación y tipología del ensayo, Tabla 5. Además de la hoja Excel mediante la cual se calcula el PCS de los gases, Tabla 6.

Tabla 5. Hoja de recopilación de datos para los ensayos de pirólisis.

ENSAYO DE PIRÓLISIS DE RAEE			
ENSAYO:		FECHA:	
TEMPERATURA (°C):			
TIEMPO ISOTERMA (min):		RAMPA CALENTAMIENTO (°C/min):	
MATERIAL		PESO (g)	
		ANTES	DESPUÉS
REACTOR	TAPA + MALLA		
	TAPA + MALLA + MUESTRA		
	MUESTRA		
	REACTOR		
	SALIDA en "T"		
GOMAS DE SILICONA	CONDUCTO 1		
	CONDUCTO 2		
	CONDUCTO 3		
	CONDUCTO 4		
	CONDUCTO 5		
MATERIAL DE VIDRIO	MATRAZ 1		
	MATRAZ 2		
	MATRAZ 3		
	CONDENSADOR T <sup>a</sup> AMB.		
	REFRIGERADOR 1		
	REFRIGERADOR 2		
	FILTRO DE GASES		

Tabla 6. Hoja de tratamiento de datos de los gases.

Compuesto	Área	Relación área volumen	Volumen de compuesto (uL) (20 °C)	% vol	Densidad (mg/mL)	Masa de compuesto (µg)	% peso	PCS (MJ/kg)	PCS (MJ/m <sup>3</sup> )	PCS (MJ/Nm <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>		1/568,6			1,8509			0	0,00	0,00
H <sub>2</sub>		1/4,8			0,0848			119,96	10,17	9,48
CO		1/480,7			1,1779			10,1	11,90	11,08
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1/12134			1,1797			47,16	55,63	51,84
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		1/12114			1,2646			47,51	60,08	55,98
CH <sub>4</sub>		1/6090,2			0,6747			50,03	33,76	31,45
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		1/17884			1,8544			45,77	84,88	79,08
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		1/18357			1,7697			46,33	81,99	76,39
C <sub>4</sub>		1/23537			2,4019			47,68	114,52	106,71
C <sub>5</sub>		1/29353			2,9918			46,18	138,16	128,73
TOTALES								<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
								<b>PCS del gas</b>	<b>PCS del gas</b>	<b>PCS del gas</b>

## AXEXO 6: GESTIÓN DE RESIDUOS

### 1. Clasificación genérica de residuos peligrosos

La clasificación más genérica de los residuos peligrosos de origen químico es la que proporciona la Nota Técnica de Prevención-NTP 480, relativa a la gestión de los residuos peligrosos en los laboratorios universitarios y de investigación. Prácticamente todos los centros productores de residuos basan la clasificación de sus residuos en esta nota técnica de prevención. Esta es la clasificación empleada como base en la UPV/EHU. En la Tabla 7 se detallan los siete grupos generales establecidos en la NTP 480, que se describen a continuación.

*Tabla 7. Clasificación de residuos.*

<b>Grupo I</b>	Disolventes halogenados
<b>Grupo II</b>	Disolventes no halogenados
<b>Grupo III</b>	Disoluciones acuosas
<b>Grupo IV</b>	Ácidos
<b>Grupo V</b>	Aceites
<b>Grupo VI</b>	Sólidos
<b>Grupo VII</b>	Especiales

Los **disolventes halogenados (Grupo I)** son los productos líquidos orgánicos que contienen más del 2 % de algún halógeno. Se incluyen en este grupo las mezclas de disolventes halogenados y no halogenados, siempre que el contenido en halógenos de la mezcla sea superior al 2 %. Algunos ejemplos de disolvente halogenados son el cloruro de metileno y el bromoformo.

Los **disolventes no halogenados (Grupo II)** son los líquidos orgánicos inflamables que contengan menos de un 2 % en halógenos. Entre ellos, se incluyen los alcoholes, aldehídos, amidas, cetonas, ésteres, glicoles, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y nitrilos.

El grupo de **disoluciones acuosas (Grupo III)** corresponde a las soluciones acuosas de productos orgánicos e inorgánicos. Se trata de un grupo muy amplio y por ello se establecen divisiones y subdivisiones. Las divisiones son: soluciones acuosas inorgánicas, soluciones acuosas básicas (hidróxido sódico, hidróxido potásico), soluciones acuosas de metales pesados (níquel, plata, cadmio, selenio, fijadores; soluciones acuosas de Cromo VI; otras soluciones acuosas inorgánicas

(reveladores, sulfatos, fosfatos, cloruros; soluciones acuosas orgánicas; soluciones de fijadores orgánicos (formol, fenol, glutaraldehído); mezclas agua/disolvente (diluyentes de cromatografía, metanol/agua).

Los **ácidos (Grupo IV)** corresponden a este grupo los ácidos inorgánicos y sus soluciones acuosas concentradas (más del 10 % en volumen).

El grupo de **aceites (Grupo V)** corresponde a los aceites minerales derivados de operaciones de mantenimiento y, en su caso, de baños calefactores.

En el grupo de **sólidos (Grupo VI)** se clasifican los productos químicos en estado sólido de naturaleza orgánica e inorgánica, así como el material desechable contaminado con productos químicos. En este grupo también se establecen divisiones: sólidos orgánicos (por ejemplo, carbón activo o gel de sílice impregnados con disolventes orgánicos); sólidos inorgánicos (por ejemplo, sales de metales pesados) y material desechable contaminado con productos químicos, entre otros

Finalmente, pertenecen al grupo de **residuos peligrosos especiales (Grupo VII)** los productos químicos, sólidos o líquidos, que, por su elevada peligrosidad, no deben ser incluidos en ninguno de los grupos anteriores, así como los reactivos puros obsoletos o caducados. Estos productos no deben mezclarse entre sí ni con residuos de los otros grupos.

## 2. Clasificación de los residuos peligrosos químicos en la UPV/EHU

La clasificación de los residuos químicos generados en los laboratorios de la UPV/EHU se realiza siguiendo un esquema común para toda la Universidad y empleando como base la clasificación y los criterios citados anteriormente. Esta clasificación se ha particularizado de común acuerdo con la empresa contratada por la UPV/EHU para la gestión de residuos peligrosos de origen químico.

En la UPV/EHU los residuos peligrosos de origen químico se clasifican en 30 subgrupos (de los que sólo se hará mención a los concernientes a este trabajo), que se agrupan en 3 grupos en función de su característica principal, que es el estado de los residuos: líquidos, sólidos o residuos especiales. Se detallan en la Tabla 8.

*Tabla 8. Residuos peligrosos de origen químico.*

Grupo	Subgrupo
<b>Residuos químico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disolventes halogenados</li> <li>• Otros acuosos. Otros líquidos orgánicos.</li> </ul>
<b>Residuos sólidos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absorbentes. Materiales de filtración</li> <li>• Sólidos inorgánicos</li> <li>• Envases de plástico vacíos</li> <li>• Envases metálicos vacíos</li> <li>• Vidrio roto</li> </ul>
<b>Residuos especiales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reactivos de laboratorio</li> </ul>

### 3. Etiquetado residuos peligrosos de origen químico.

El etiquetado de los residuos peligrosos de origen químico se hace de acuerdo al Reglamento (CE) nº 1272/2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas que entró en vigor el 20 de enero de 2009, motivado por la necesidad de incorporar a la legislación comunitaria los criterios del Sistema Globalmente Armonizado (SGA) de las Naciones Unidas sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas químicas y avanzar hacia una armonización a nivel internacional. Este reglamento se denomina comúnmente CLP, acrónimo de clasificación, etiquetado y envasado de sus siglas en inglés (Classification, Labelling and Packaging).

Uno de los principales objetivos del Reglamento CLP es facilitar la caracterización de la peligrosidad de una sustancia o mezcla en base a sus propiedades. Una vez identificadas dichas propiedades y clasificada la sustancia o mezcla de sustancias en consecuencia, deben comunicarse los peligros identificados a través del etiquetado. Así mismo, para velar por el transporte seguro de las sustancias y mezclas peligrosas se establecen disposiciones relativas al envasado, que se expondrán posteriormente.

“Todo envase de residuos peligrosos debe estar correctamente etiquetado e identificado.”

Estar correctamente etiquetado significa que en el envase se indica el contenido del mismo y que se identifica el productor y el gestor del residuo peligroso. Concretamente, de acuerdo al artículo 14 del Reglamento CLP, en la etiqueta debe figurar la siguiente información relativa al contenido y al productor y al gestor.

Indicación del contenido:

- La denominación y el código de identificación de los residuos que contiene, según el sistema de identificación (características HP) que se describe en el Reglamento 1357/2014, de 18 de diciembre, sobre los residuos y el Código LER del residuo con su correspondiente descripción.
- La naturaleza de los riesgos que presentan los residuos: pictogramas de peligro y cualquier otra observación que facilite las tareas de manipulación, almacenamiento y transporte.
- Fecha de inicio y final de llenado del envase

Identificación del Productor y del Gestor:

- Nombre, dirección y teléfono del Centro/Departamento Productor de los residuos.
- Datos de la empresa gestora de los residuos.

En el caso de la UPV/EHU la etiqueta identificativa se ha confeccionado conjuntamente con la empresa gestora de los residuos peligrosos de origen químico, bajo el asesoramiento y la supervisión del Consejero de Seguridad de la Universidad. En la Figura 4 se muestra una de las etiquetas la UPV/EHU, concretamente la correspondiente a los disolventes no halogenados.

 Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea	<b>PRODUKTUA : HALOGENATU GABEKO DISOLBATZAILEA</b> <b>PRODUCTO : DISOLVENTE NO HALOGENADO</b>											
	<b>DATUAK IDENTIFICACIÓN</b>				Kodea/ Código R.D. 833/1988 / R.D. 952/1997 / Reglamento 1357/2014							
	L.E.R. Kodea Código L.E.R.		Q	R,D	L,P,S	C	HP	A	B			
	1	4	0	6	0	3	Q7	R13	L5	C41/43	HP3	A871(4)
<b>UN</b>  <b>1993</b>	Otros disolventes y mezclas de disolventes / Biltzean eguna Bestelako disolbatzaileak eta disolbatzaileak / FECHA INICIO ALMACENAMIENTO											
	<b>EKOIZLEAREN DATUAK / IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTOR</b>											
Enpresa / Empresa			UPV/EHU	Sala / Departamento								
Eskema eta hiribidea Centro y dirección												
Herria / Localidad			Probintzia / Provincia									
Telefonoa / Teléfono			Fax/Fax									
<b>KUDEATZAILEA / GESTOR</b>			<b>SITA SPE IBÉRICA, S.L.U.</b> EU-02 /077/02									
<b>OHARRAK/OBSERVACIONES:</b>												

Figura 4. Etiqueta identificativa de residuos de origen químico en la UPV/EHU.

En estas etiquetas, en la parte superior y el lateral izquierdo, figuran los siguientes datos de identificación del residuo:

- La denominación del residuo. En este caso se ha clasificado como Disolvente Halogenado.
- El código LER y la descripción del residuo. En este caso 140603, que corresponde a otros disolventes y mezclas de disolventes.
- El código de identificación. Este código indica la forma de caracterizar e identificar el residuo y facilita el control del mismo desde que es producido hasta su adecuado destino final.

- Fecha de inicio de almacenamiento, correspondiente a la fecha en la que se realiza el primer vertido de residuos en ese recipiente. A partir de esta fecha, según la normativa vigente, se dispone de un máximo de 6 meses hasta la retirada por parte de la empresa gestora.
- El pictograma de peligrosidad. En este caso se trata de un residuo inflamable.
- El número ONU, que identifica el residuo en función de la normativa ADR de transporte de mercancías peligrosas por carretera. En este caso UN 1993.
- Finalmente, en la parte inferior, hay apartado destinado a observaciones, en el que se debe aportar cualquier otra información que ayude y facilite las tareas de acondicionamiento o manipulación, almacenamiento y transporte.

Por otro lado, en la parte media e inferior de la etiqueta constan los datos de identificación del centro productor, en los que se incluye:

- Información referente al centro productor: departamento, dirección postal, contacto, etc.
- Información sobre la empresa gestora del residuo con su correspondiente número de autorización de gestor de residuos peligrosos. En este caso SITA SPE IBÉRICA S.L.U, cuyo número de autorización es EU-02/077/02.

#### 4. Envasado residuos peligrosos de origen químico.

Para el envasado de los residuos peligrosos se emplean distintos tipos envases o recipientes, dependiendo del tipo de residuo y de la cantidad producida.

La elección del envase a utilizar para el almacenamiento de cada tipo de residuo peligroso corresponde al productor de dicho residuo, que se debe realizar atendiendo a los siguientes criterios:

1. El estado físico en el que se encuentra el residuo. Se dispone de diferentes tipos de envases para depositar residuos líquidos y residuos sólidos. Para los residuos líquidos se dispone de garrafas de boca estrecha, bidones de dos bocas y GRG (Gran Recipiente para mercancías a Granel); para almacenar residuos sólidos se dispone de bidones de boca ancha con cierre de ballesta y sacas big-bag.
2. Las características físico-químicas del residuo y la peligrosidad del mismo. Se deben considerar las posibles incompatibilidades entre los residuos y los envases. Así, por ejemplo, los

envases de polietileno no se pueden utilizar para envasar productos a temperaturas superiores a 40°C porque se deteriora.

3. El espacio con el que se cuenta en el laboratorio. Aunque lo ideal sería poder reservar un espacio adecuado para ir almacenando los residuos peligrosos dentro o en las proximidades de los laboratorios, en la mayoría de las ocasiones se dispone de un espacio muy limitado lo que obliga a utilizar recipientes de pequeño tamaño en lugar de los recipientes más grandes y económicos.

4. El volumen esperado de generación de un residuo en un tiempo determinado. Si la cantidad de residuo que se espera generar en poco tiempo es alta, es conveniente utilizar envases de mayor tamaño, que son más económicos; si por el contrario es baja, con envases más pequeños bastaría.

5. Por último, es importante elegir el envase en función del tratamiento final del residuo. Si bien es cierto que este criterio repercute más en la empresa encargada de la gestión que en los productores del residuo, en la medida de lo posible, es conveniente adaptarse las indicaciones de ésta.

#### 5. Almacenamiento de residuos peligrosos de origen químico

Aunque no hay legislación específica para el almacenamiento de los residuos peligrosos, para este fin se toma como referencia la normativa base sobre almacenamiento de productos químicos. Se trata del Real Decreto 379/2001, por el que se aprueba el Reglamento de Almacenamiento de Productos Químicos (APQ) y sus Instrucciones Técnicas Complementarias. A partir de este Reglamento se han ido produciendo modificaciones e incorporando diferentes Instrucciones Técnicas Complementarias a través del RD 2016/2004, por el que se aprueba la Instrucción técnica complementaria MIE APQ-8 "Almacenamiento de fertilizantes a base de nitrato amónico con alto contenido en nitrógeno", el RD 105/2010 por el que se modifican determinados aspectos de la regulación de los almacenamientos de productos químicos y se aprueba la instrucción técnica complementaria MIE APQ-9 "almacenamiento de peróxidos orgánicos" y el RD 656/2017, por el que se aprueba el Reglamento de Almacenamiento de Productos Químicos y sus Instrucciones Técnicas Complementarias MIE APQ 0 a 10.

Este Reglamento APQ tiene por objeto establecer las condiciones de seguridad de las instalaciones de almacenamiento, carga, descarga y trasiego de productos químicos peligrosos.

En las Instrucciones Técnicas Complementarias (ITC) se establecen condiciones de almacenamiento específicas para almacenar determinados productos. Así, por ejemplo, en la ITC-APQ-0 se abordan las definiciones generales que se incluyen en las demás ITC; en la ITC-APQ1 se trata sobre el almacenamiento de líquidos inflamables, en la ITC-APQ-2 sobre el almacenamiento de óxido de etileno, la ITC-APQ-5 sobre el almacenamiento de gases en recipientes móviles, y así con diferentes productos, hasta la ITC-APQ- 10.

Por otro lado, la Nota Técnica de Prevención (NTP-725), relativa a la Seguridad en el laboratorio: almacenamiento de productos químicos, proporciona unas pautas de trabajo para garantizar de seguridad durante el almacenamiento de productos químicos que perfectamente se podrían asociar a los residuos peligrosos que se generan a partir de dichos y otros productos. En dicha NTP se detallan los productos químicos y las cantidades a partir de las cuales aplicaría el Reglamento de almacenamiento.

## 6. Almacenamiento de residuos peligrosos químicos en la UPV/EHU

El almacenamiento de residuos peligroso se lleva a cabo en diferentes tipos de almacenes como son los bunker o salas externas, las salas intermedias y los laboratorios.

Un almacén de residuos peligrosos es el espacio en el que se depositan de manera temporal (por un tiempo inferior a 6 meses) los residuos peligrosos generados en un centro productor, con una o varias unidades productivas. La permanencia de estos residuos en el almacén finalizará con su retirada por parte de una empresa autorizada de gestión externa para su posterior tratamiento, de valorización o eliminación, según corresponda.